

SÉRIE A N° 1319

N° D'ORDRE :

2188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Elie RAYMOND

1^{re} THÈSE — AUTOXYDATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE. ÉTUDE DES
CATALYSEURS POSITIFS ET NÉGATIFS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

17 JUIN 1931

devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. *Président.*

R. LESPIEAU

M^{me} RAMART-LUCAS } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1319

N° D'ORDRE :

2188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Elie RAYMOND

1^{re} THÈSE — AUTOXYDATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE. ÉTUDE DES
CATALYSEURS POSITIFS ET NÉGATIFS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. *Président.*

R. LESPIEAU

M^{me} RAMART-LUCAS

} *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire .. M. MOLLIARD.

Profes. honcraires. { H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 E. HÉROUARD.

Émile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
 G. KENIGS Mécanique physique et expérimentale.
 P. JANET Électrotechnique générale.
 F. WALLERANT ... Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
 M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
 H. ABRAHAM Physique.
 M. MOLLIARD Physiologie végétale.
 E. CARTAN Géométrie supérieure.
 Gabriel BERTRAND . Chimie biologique.
 Jean PERRIN Chimie physique.
 L. LAPICQUE Physiologie générale.
 M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
 G. URBAIN Chimie générale.
 L. MARCHIS Aviation.
 E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transforma-
 tions.
 A. COTTON Physique générale.
 J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY ... Physique.
 R. LESPIEAU Théories chimiques.
 P. PORTIER Physiologie comparée.
 Charles PÉREZ Zoologie.
 É. BLAISE Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD .. Botanique.
 Rémy PERRIER ... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 Léon BERTRAND ... Géologie structurale et géologie appliquée.
 E. RABAUD Biologie expérimentale.
 G. JULIA Mathématiques générales.
 Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
 V. AUGER Chimie appliquée.
 P. WINTREBERT ... Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ Biologie maritime.
 Eugène BLOCH ... Physique théorique et physique céleste.
 A. MAILHE Étude des combustibles.
 L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
 Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB Géologie.
 P. PASCAL Chimie minérale.
 Léon BRILLOUIN .. Théories physiques.
 E. ESCLANGON Astronomie.
 H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
 MAUGUIN Minéralogie.
 L. BLARINGHEM ... Botanique.

E. PÉCHARD Chimie (Enseig^t P. C. N.)
 A. GUILLET..... Physique.
 M. GUICHARD Chimie minérale.
 A. MICHEL-LÉVY .. Pétrographie.
 A. DEREIMS Géologie.
 H. DENJOY Calcul différentiel et in-
 tégral.
 H. MOUTON Chimie physique.
 A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
 L. DUNOYER Optique appliquée.
 M. JAVILLIER Chimie biologique.
 ROBERT-LÉVY Zoologie.
 A. DEBIERNE..... Radioactivité.
 E. DARMOIS Physique.
 G. BRÜHAT..... Physique.
 A. GUILLIERMOND . Botanique (P. C. N.).
 F. PICARD Zoologie (Évolution des
 êtres organisés).

L. JOLEAUD Paléontologie.
 M. FRÉCHET Calcul des Probabilités
 et Physiques mathé-
 matiques.
 M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
 BÉGHIN Mécanique théorique des
 fluides.
 FOCH Mécanique expérimentale
 des fluides.
 PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
 VILLEY Mécanique physique et
 expérimentale.
 De BROGLIE Théories physiques.
 LABROUSTE..... Physique du Globe.
 FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
 PRENANT Zoologie.
 P. JOB Chimie générale.
 CHRÉTIEN Optique appliquée.

Secrétaire A. PACAUD.

AUTOXYDATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

ÉTUDE DES CATALYSEURS POSITIFS ET NÉGATIFS

INTRODUCTION

Au cours de recherches de chimie organique j'ai dû effectuer des oxydations par l'acide perbenzoïque. Malgré les perfectionnements apportés dans sa préparation, ce corps reste encore d'obtention assez longue et difficile. J'ai donc cherché s'il ne serait pas possible :

Soit de le préparer par oxydation de la benzaldéhyde, avec de bons rendements et dans des conditions plus acceptables que celles réalisées par JORISSEN et VAN DER BEEK ;

Soit d'oxyder directement par un courant d'oxygène la solution de la matière non saturée dans la benzaldéhyde.

J'ai constaté rapidement, fait non signalé jusqu'ici, sauf dans quelques rares cas particuliers, que la double liaison possède des propriétés antioxygènes très nettes et très variables que j'ai essayé de représenter mathématiquement.

L'étude de ces diverses questions a fait l'objet de ce travail qui comprendra 4 parties :

- 1° Oxydation de la benzaldéhyde pure ;
 - 2° Oxydation de la benzaldéhyde en présence de catalyseurs la favorisant ;
 - 3° Oxydation de la benzaldéhyde en présence d'antioxygènes à fonctions éthyléniques ;
 - 4° Application à l'oxydation des doubles liaisons.
-

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR L'OXYDATION DE LA BENZALDÉHYDE

La transformation de la benzaldéhyde en acide benzoïque, au contact de l'air, est un phénomène connu depuis longtemps. Mais les conditions, qui sont nécessaires pour l'accomplissement de ce processus, et les conséquences qu'il entraîne sont complexes ; ce n'est que peu à peu que l'on est parvenu à quelques progrès dans l'interprétation de cette question. On ne saurait même actuellement la considérer comme connue dans tous les détails.

Nous allons examiner successivement les principaux faits d'ordre chimique et physico-chimique que l'on est arrivé à mettre en évidence.

§ I. — RÉACTIONS CHIMIQUES ACCOMPAGNANT L'OXYDATION DE LA BENZALDÉHYDE

SCHÖNBEIN ⁽¹⁾ puis JORISSEN ⁽²⁾ ont observé depuis longtemps que l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque n'entraîne pas la formation immédiate d'acide benzoïque. L'oxygène fixé subsiste longtemps sous une forme dite active, c'est-à-dire décelable par les oxydations qu'elle peut produire : libération de l'iode contenu dans l'iodure de potassium, oxydation de l'acide indigosulfonique, etc.

On songea immédiatement à expliquer de tels faits par l'existence au sein de l'aldéhyde oxydée d'un peroxyde, produit d'addition directe de l'aldéhyde et de l'oxygène.

Aussi, après avoir obtenu l'acide perbenzoïque (par action de l'éthylate de soude sur le peroxyde de benzoyle), BAEYER et VILLIGER ⁽³⁾ affirmèrent-ils que c'était là le produit intermédiaire de l'oxydation de la benzaldéhyde.

Effectivement, JORISSEN et VAN DER BEEK ⁽⁴⁾ ont récemment démontré, de manière certaine, que l'aldéhyde oxydée contient de l'acide perbenzoïque. Ils ont agité, à la lumière solaire, dans une atmosphère d'oxygène, des mélanges d'aldéhyde et de solvants divers, dans l'espoir que certains d'entre eux stabiliseraient l'acide perbenzoïque formé : c'est là ce qui s'est effectivement produit. Alors que les solutions benzéniques, dans la pyridine ou le chloroforme, n'ont donné que des résultats négatifs, les solutions acétoniques ont fourni,

par évaporation dans le vide, après oxydation complète, jusqu'à 60 % (rendement par rapport à l'aldéhyde) d'un composé présentant tous les caractères de l'acide perbenzoïque.

Ces chimistes ont également oxydé l'aldéhyde dissoute dans le tétrachlorure de carbone : les rendements en peracide sont encore élevés (40 %), mais on observe, en isolant le produit, des phénomènes d'oxydation du solvant qui paraissent bien différents de ceux que peut produire l'acide perbenzoïque. Ces faits ne sont toutefois pas assez nets pour que l'on puisse conclure à l'existence d'un autre produit primaire d'oxydation, dont la transposition engendrerait sans doute l'acide perbenzoïque. C'est toutefois une chose possible.

BÄCKSTRÖM⁽⁵⁾ a vérifié par des dosages iodométriques et alcalimétriques, effectués sur une aldéhyde soumise d'abord à l'oxydation puis conservée sous de l'azote, qu'il se forme un peroxyde, dont une molécule engendre en disparaissant deux molécules d'acide benzoïque. De telles expériences ne sauraient mettre en évidence des différences stéréochimiques dans le mode de fixation de l'oxygène, mais elles confirment les précédentes.

L'acide perbenzoïque prenant ainsi naissance dans l'oxydation de la benzaldéhyde pure ne réagit donc qu'assez lentement sur l'excès d'aldéhyde. Comme sa concentration reste constamment très faible, sa vitesse de disparition correspond évidemment à celle d'une réaction monomoléculaire, ainsi que l'a vérifié BÄCKSTRÖM. Celui-ci a également constaté que certaines radiations ultra-violettes (3.130 angströms par exemple) augmentent légèrement la valeur de cette vitesse.

VAN DER BEEK⁽⁶⁾ a essayé de fixer les conditions pratiques nécessaires pour obtenir de l'acide perbenzoïque par oxydation de la solution acétonique de benzaldéhyde ; une solution à 11 % d'aldéhyde donne un rendement maximum : 50 % d'acide perbenzoïque. Mais l'oxydation de la solution acétonique exige au moins 5 jours, ce qui rend la méthode inutilisable.

§ II. — CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OXYDATION

1^o Oxydation de l'aldéhyde pure. — Les divers auteurs, qui ont étudié cette question, ont utilisé de l'aldéhyde commercialement pure, qu'ils ont redistillée dans le vide après l'avoir plus ou moins séchée. Seuls KÜHN et MEYER⁽⁷⁾ se sont attachés à obtenir de l'aldéhyde parfaitement pure par cristallisation de cette substance à la température de l'air liquide. Cette méthode, qui paraît fort compliquée, doit donner un produit pur.

Avec les aldéhydes préparées sans précautions spéciales on constate en général une oxydation, parfois très importante, à l'obscurité ; KÜHN et MEYER⁽⁷⁾ sont les seuls qui aient obtenu une aldéhyde inoxydable. Ils n'ont malheureusement pas fait connaître jusqu'ici, de façon assez nette, les conditions de leurs expériences. Ils indiquent bien qu'ils agitaient la solution benzénique de benzaldéhyde avec de l'eau (ou des sels métalliques), mais ils ne disent pas dans quel genre de récipient et s'ils opéraient à la lumière ou à l'obscurité, ce qui est plus

vraisemblable. Selon eux, les aldéhydes impures, contenant des traces de sels métalliques, seraient seules oxydables.

J'ai constaté également, comme on le verra par la suite, que l'aldéhyde pure ne s'oxyde pas, et ceci explique certains résultats anormaux : en particulier la période d'induction observée par BÄCKSTRÖM ⁽⁵⁾ pour l'aldéhyde additionnée de traces d'alcool et exposée ensuite à la lumière.

Ce dernier chimiste est le seul qui ait étudié l'oxydation de l'aldéhyde à la lumière ⁽⁶⁾. Il utilisait pour cela un tube de quartz agité 240 fois par minute et maintenu à température constante par un bain d'eau. Ce tube était éclairé par une lampe à vapeur de mercure dont les radiations traversaient un monochromateur, ce qui permettait de les isoler et d'étudier séparément leurs effets.

Il a été possible d'apprécier le nombre de quanta absorbés pendant une période donnée d'oxydation. Le rendement lumineux très élevé varie de 10 000 à 1 900 molécules oxydées par quantum, quand la longueur d'onde varie de 3 660 à 2 540 angströms.

L'aldéhyde utilisée possédait une vitesse d'oxydation constante, à peu près égale à l'obscurité et à la lumière (déduction faite de la vitesse à l'obscurité), ce qui indique qu'elle n'était pas pure. D'autre part, des mesures aussi difficiles sont évidemment d'une précision assez faible. On ne peut douter cependant que l'autoxydation de la benzaldéhyde à la lumière ne soit une réaction par chaîne ; BÄCKSTRÖM ⁽⁵⁾ a constaté que : la formation de l'acide perbenzoïque engendre des chaînes longues, sa réduction des chaînes courtes.

Dans un processus de ce genre la transformation d'une molécule libre de l'énergie qui sert à exciter les molécules voisines, indépendamment de toute action extérieure (énergie thermique ou lumineuse). Quand de telles réactions sont provoquées par la lumière, le rendement quantique doit être évidemment très élevé.

Il est probable que l'oxydation de l'aldéhyde à l'obscurité est aussi une réaction par chaîne, mais elle ne peut provenir d'une activation purement thermique, comme on l'a affirmé jusqu'ici, puisque l'aldéhyde pure ne s'oxyde pas à l'obscurité.

2° Influence des parois du récipient et des corps solides pulvérisés. — Il semble que les substances solides pulvérisées, c'est-à-dire présentant une grande surface telles que : le sable, sable siliceux, le verre pilé (REIFF ⁽⁹⁾), la pierre ponce (BRUNNER ⁽¹⁰⁾), soient capables d'accélérer très énergiquement l'oxydation de la benzaldéhyde. Si c'est exact, il est normal que les parois des récipients catalysent également cette réaction.

BRUNNER ⁽¹⁰⁾ a constaté, en utilisant la pierre ponce, que l'absorption d'oxygène n'est pas tout à fait proportionnelle à la masse de catalyseur. Il lui a paru qu'à surface égale la pierre ponce et le quartz de son récipient catalysaient également l'oxydation. Nous verrons que cette conclusion erronée provient de ce qu'il attribue à la paroi une vitesse d'oxydation qui n'est due qu'aux impuretés de l'aldéhyde.

Cette catalyse par les substances broyées n'est pas la conséquence d'une

diffusion plus facile de l'oxygène dans l'aldéhyde car on l'observe encore en l'absence de toute agitation, et en recouvrant complètement d'aldéhyde le catalyseur employé (REIFF⁽⁹⁾).

Ce même auteur a constaté que la vitesse d'oxydation (au moins au début) reste la même quand on fait varier la nature de la paroi du récipient : quartz ou verre paraffiné. Ceci est en opposition, comme il le fait remarquer, avec les résultats de NORRISH⁽¹¹⁾, qui a trouvé des vitesses de réaction bien différentes dans des récipients de verre paraffiné ou non. REIFF prétend justifier son résultat en montrant que la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde est énormément influencée par des traces d'eau, qui seraient indispensables dans l'oxydation à l'obscurité. En l'absence d'eau à la surface des récipients, les vitesses d'oxydation deviendraient identiques.

Si les corps pulvérulents ou poreux catalysent l'oxydation de l'aldéhyde, ils n'ont, par contre, pas d'action (ponce, platine⁽³⁾) sur la réduction de l'acide perbenzoïque, et n'influencent, en somme, que sa formation.

On a étudié successivement la vitesse d'autoxydation à l'obscurité :

En tube de quartz ou de pyrex, sans agitation, mais avec barbotage de gaz, en utilisant le sable siliceux comme catalyseur⁽⁹⁾.

En tube de quartz, avec agitation rapide, en présence de pierre ponce noyée dans une solution benzénique d'aldéhyde⁽¹⁰⁾.

Dans le premier cas il n'existe pas de période d'induction, tandis que l'on en observe toujours une dans le second : la vitesse croissant lentement jusqu'à un maximum, pour décroître ensuite, souvent jusqu'à une valeur très faible.

Dans le premier mode expérimental, la diffusion de l'oxygène doit jouer un rôle important, il ne saurait en être de même dans le deuxième. Dans ce dernier cas on a observé que l'acide benzoïque et les acides gras (acétique, palmitique) gênent la réaction. Cette inhibition pourrait être due à la fixation des acides sur les parties actives du catalyseur. A l'appui de cette thèse on a constaté que la vitesse d'oxydation, après le maximum, vérifie l'équation $\frac{dx}{dt} = \frac{K}{t}$ proposée par LANGMUIR pour les réactions de surface.

BERL et WINNACKER⁽³⁴⁾ ont montré que le peroxyde de benzoyle accélère l'autoxydation à l'obscurité et diminue la durée de la période d'induction.

La formation de petites quantités de ce peroxyde, dans l'oxydation de l'aldéhyde à l'obscurité, est une chose possible bien qu'on ne l'ait jamais démontrée, et pourrait expliquer l'existence de cette période d'induction.

3° Action des sels métalliques. — Leur influence a été peu étudiée. KÜHN et MEYER⁽⁷⁾ ont constaté que des traces de sels de fer, cuivre, nickel et manganèse accélèrent considérablement l'oxydation de l'aldéhyde : à l'air, lorsqu'on ajoute à 1 200 molécules d'aldéhyde benzoïque une molécule de perchlorure de fer, l'oxydation fournit, au bout d'environ 40', 600 molécules d'acide benzoïque.

BERL et WINNACKER⁽³⁴⁾ ont montré que l'addition de quantités croissantes de chlorure ferreux augmente corrélativement la vitesse d'autoxydation.

Malheureusement les conditions d'oxydation choisies par ces chimistes (qui

agitaient dans une atmosphère d'oxygène la solution benzénique d'aldéhyde avec de l'eau ou des solutions aqueuses de catalyseurs) sont trop complexes pour conduire à des conclusions absolues.

MANCHOT ⁽³⁵⁾ a essayé d'expliquer cette action catalytique des sels par la formation d'un peroxyde métallique qui céderait ensuite une partie de son oxygène à l'aldéhyde, en passant à un stade inférieur d'oxydation quel oxygène peroxyderait à nouveau.

Ceci suppose évidemment la possibilité de la peroxydation par l'oxygène et implique pour ces phénomènes des vitesses considérables puisque d'infimes traces de sels suffisent à provoquer une oxydation rapide.

4° Action des antioxygènes. — BERL et WINNACKER ⁽³⁴⁾ ont constaté que les solutions aqueuses de métaux colloïdaux (fer, plomb, étain) diminuent considérablement la vitesse d'autoxydation de la benzaldéhyde et cela d'autant plus que leur concentration est plus considérable.

Les travaux de MOUREU, DUFRAISSE ⁽¹²⁾ et de leurs élèves ont montré qu'une antioxydation, comme celle de la benzaldéhyde, peut être retardée, et même complètement arrêtée, par addition de petites quantités de substances chimiques de natures très diverses. La benzaldéhyde est un des corps autoxydables qu'ils ont longuement étudiés ; ils lui ont opposé un grand nombre de substances antioxygènes très différentes :

Substances minérales comme l'iode et le soufre.

Substances organiques très nombreuses : phénols, amines, certains composés non saturés (huile de lin, acide cyānhydrique).

Et en général beaucoup de composés dont l'oxydation est relativement facile. Il est à remarquer que cette action inhibitrice se manifeste lors de l'oxydation de l'aldéhyde à la lumière comme à l'obscurité.

L'influence de la concentration en agent inhibiteur n'a jamais été étudiée de façon systématique ; toutefois BÄCKSTRÖM ⁽⁸⁾ a trouvé en expérimentant sur l'œnanthol (cas évidemment assez différent, mais dont on concevrait mal qu'il ne suive pas les mêmes lois) que la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à la concentration en inhibiteur augmentée d'une constante : $v = \frac{A}{c + B}$

tout au moins pour des vitesses d'oxydation voisines de 0,8 cm³ par minute.

Il est possible que des substances antioxygènes prennent naissance pendant l'oxydation de la benzaldéhyde. On constate en effet, au cours de cette réaction, une baisse très rapide de la vitesse d'oxydation, beaucoup plus rapide que la diminution de masse de l'aldéhyde, et cela que l'on opère à la lumière ou à l'obscurité : c'est, si l'on veut, une réaction autoinhibée.

Quelques auteurs ont attribué ce phénomène à la lenteur de la diffusion de l'oxygène ⁽⁵⁾ (corps évidemment peu soluble dans l'aldéhyde), ou à l'« empoisonnement » ⁽⁹⁾ de la couche d'eau fixée à la surface des récipients à réaction. Il paraît toutefois plus vraisemblable d'admettre la formation de composés antioxygènes : on a supposé parfois que l'acide perbenzoïque, ou des traces de substances formées pendant l'autoxydation, pourraient jouer ce rôle, mais cela n'a pas été prouvé.

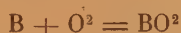
Toutefois dans l'oxydation des solutions benzéniques d'aldéhyde se forment des traces de phénol ⁽¹⁰⁾, dues probablement à l'oxydation du benzène et qui diminuent évidemment la vitesse d'absorption du gaz.

On a proposé de nombreuses théories pour expliquer ce ralentissement des autoxydations par les antioxygènes :

TITOFF ⁽¹³⁾ a constaté que des traces de sels de cuivre catalysent énormément l'oxydation du sulfite de soude ; il en a déduit que la présence d'un catalyseur positif (sel métallique) est toujours nécessaire à l'oxydation, dont le ralentissement serait dû au blocage du catalyseur par la substance antioxygène, qui se combinerait avec lui. On conçoit mal, surtout à des dilutions pareilles, la possibilité de telles combinaisons, avec des corps si nombreux et de propriétés si différentes. Il semble bien que sauf dans quelques cas très rares l'on ne puisse accepter cette théorie.

TAYLOR ⁽¹⁴⁾ a supposé que l'antioxygène est capable de se combiner aux molécules actives, qui ne pourraient dès lors plus réagir : les composés d'addition que l'aldéhyde benzoïque fournit avec de nombreux antioxygènes en seraient une preuve. Mais si ces complexes d'addition existent encore en milieu dilué, il paraît peu vraisemblable qu'ils se fassent plutôt avec les molécules actives qu'avec les molécules ordinaires.

MOUREU ⁽¹²⁾ a proposé une très intéressante théorie basée sur la décomposition mutuelle des peroxydes : l'oxygène ou le peroxyde AO^2 formé pendant l'oxydation réagiraient sur l'antioxygène B



et les deux peroxydes AO^2 et BO^2 ou AO et BO se décomposeraient ensuite mutuellement en redonnant A, B et une molécule d'oxygène.

Etant donné le nombre considérable des antioxygènes, la formation de peroxydes mutuellement décomposables serait en somme une propriété presque générale, et cela paraît un peu difficile à admettre car l'on n'en connaît en définitive, de façon sûre, que quelques rares exemples. D'autre part, de sérieuses objections thermodynamiques ont été opposées à cette manière de voir.

CHRISTIANSEN ⁽¹⁵⁾ a suggéré que : si les autoxydations sont des réactions à chaîne (fait démontré depuis par BÄCKSTRÖM) l'antioxygène doit ralentir la réaction en absorbant l'énergie qu'elle dégage, et qui activerait, en l'absence d'inhibiteur, les molécules voisines de celle qui vient de réagir. Cette énergie serait alors dissipée, dégradée par un processus physique quelconque, par exemple à l'état d'énergie cinétique.

F. PERRIN ⁽¹⁶⁾ a proposé une fort intéressante modalité de cette théorie : les antioxygènes, composés en général oxydables, possèderaient des électrons peu liés, presque libres, qui seraient capables, selon le processus découvert par KLEIN et ROSSLAND, de désactiver les molécules excitées ; ceci raccourcirait beaucoup la chaîne de réaction.

Cette dernière explication a le grand avantage de faire appel à une propriété tout à fait générale, ce qui est absolument nécessaire puisque les antioxygènes sont eux-mêmes nombreux et à fonctions chimiques les plus diverses.

Cependant les grandes différences d'oxydabilité que présentent ces substances impliquent que ce processus doit être possible, même dans le cas d'électrons assez fortement liés.

CHAPITRE II

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE PURE

J'ai constaté, dès le début de ces recherches, que des aldéhydes même pures possèdent des vitesses d'oxydation souvent fort différentes (les unes faibles, les autres trop élevées) selon l'origine, et probablement aussi selon le temps écoulé depuis leur préparation. Une ou plusieurs distillations fractionnées dans le vide ne permettent pas d'obtenir un produit uniforme, même en évitant soigneusement tout entraînement mécanique et toute oxydation. J'ai donc cherché un procédé de purification.

Après avoir distillé l'aldéhyde à la pression ordinaire, pour obtenir un produit à point d'ébullition constant, j'ai tenté de la purifier par entraînement à la vapeur d'eau. L'appareil utilisé comprenait une chaudière suivie d'un ballon contenant l'aldéhyde, dont les vapeurs passaient dans un réfrigérant terminé par une allonge. Celle-ci plongeait dans un flacon noir plein d'eau.

Quand on l'utilisait, cet appareil était donc constamment rempli de vapeur d'eau, ce qui évitait l'oxydation de l'aldéhyde.

Dans ces conditions, j'ai toujours observé en fin d'opération, dans le ballon contenant l'aldéhyde, une persistante odeur de fleur, très caractéristique du stilbène. En ne prolongeant pas trop l'entraînement, j'ai pu recueillir dans le ballon quelques traces d'un composé solide fondant à 123-124°, qui mélangé au stilbène pur n'abaissait pas le point de fusion de ce corps. Les quantités obtenues (de l'ordre du milligramme) étaient trop faibles pour permettre une analyse, mais le point de fusion et l'odeur si caractéristique, ne laissent aucun doute. Je reviendrai ultérieurement sur ce point.

Le stilbène est un antioxygène puissant, il était donc indispensable de l'éliminer ; comme il distille dans le vide en même temps que la benzaldéhyde, et qu'il est aussi entraînable à la vapeur d'eau, ces méthodes devenaient insuffisantes. J'ai alors songé à employer la combinaison bisulfiteuse. Celle-ci, obtenue à l'état solide, séchée et lavée avec des solvants organiques, n'a pas donné un produit pur, ce que j'ai obtenu en opérant de la façon suivante :

On prépare la combinaison bisulfiteuse en ajoutant à l'aldéhyde un volume double de solution commerciale de bisulfite, et environ 8 à 10 volumes d'eau ; on obtient ainsi une solution que l'on filtre, jusqu'à ce qu'elle soit optiquement vide,

ce qui est facile. Toute trace de stilbène est alors éliminée, car il ne se dissout pas dans la solution de bisulfite.

On régénère ensuite l'aldéhyde en l'entraînant à la vapeur dans l'appareil déjà indiqué, en milieu alcalinisé par du carbonate de soude. Il est bon de répéter une deuxième fois cet entraînement, mais en milieu neutre, pour éliminer les traces d'alcalis qui pourraient être entraînées.

On obtient ainsi un produit pur, mais saturé d'eau. Par repos à l'obscurité, l'eau émulsionnée dans l'aldéhyde se sépare. Après décantation, l'aldéhyde, filtrée sous du gaz carbonique, est reçue dans un flacon noir rempli de ce gaz, qu'elle dissout du reste de façon non négligeable. Elle contient encore environ $4/1000$ d'eau, retenue d'autant plus énergiquement qu'elle paraît y exister à l'état combiné.

Il est absolument nécessaire de la dessécher à fond, puisqu'on a attribué aux traces d'humidité un rôle non négligeable dans l'autoxydation. Cette élimination complète de l'eau est assez difficile à obtenir car on ne peut opérer à chaud, ce qui pourrait polymériser l'aldéhyde en donnant des traces de stilbène.

La dessiccation n'est possible ni par fractionnement dans le vide à basse température, ni par séchage à froid sur du sulfate de soude, du chlorure de calcium ou même du sulfate de cuivre anhydre.

Le carbonate de potasse anhydre donne de meilleurs résultats, mais il faut alors plusieurs jours de contact. L'aldéhyde se colore en jaune, preuve évidente d'une résinification due à l'alcalinité de l'agent de dessiccation. Du reste, l'oxydabilité de l'aldéhyde augmente d'abord (séchage), puis diminue ensuite légèrement (action de l'alcalinité du carbonate sur l'aldéhyde).

J'ai obtenu une dessiccation parfaite de l'aldéhyde en y faisant passer pendant longtemps, en circuit fermé, un courant d'hydrogène sec et pur. Malheureusement cette méthode exige trop de temps et un hydrogène extrêmement pur, car l'aldéhyde absorbe, dans ces conditions, les plus faibles traces d'oxygène.

L'anhydride phosphorique serait l'agent de dessiccation idéal, s'il ne réagissait sur l'aldéhyde : celle-ci retient en effet des quantités d'eau assez importantes, et l'addition d'anhydride phosphorique ne se fait pas sans échauffement, d'où altération possible du produit.

J'ai constaté que l'aldéhyde refroidie à -15° laisse déposer des cristaux contenant la plus grande partie de l'eau précédemment dissoute. Ces cristaux renferment à peu près deux molécules d'eau pour une d'aldéhyde.

Le refroidissement de l'aldéhyde et sa filtration se font aisément, sans oxydation possible, en la versant entre deux tubes de verre épais, placés l'un à l'extérieur de l'autre. Ce dernier porte à la partie inférieure une toile filtrante fixée par un fil de soie. Quand l'aldéhyde est suffisamment froide, il se sépare de gros cristaux d'hydrate. Ceux-ci vont au fond quand on abaisse le tube interne, qui se remplit d'aldéhyde presque sèche.

ors qu'elle est encore bien froide on peut y verser un léger excès d'anhy-



Fig. 1.

dride phosphorique, sans constater d'échauffement sensible. Par agitation énergique les dernières traces d'eau sont éliminées, l'acide phosphorique formé se combine à l'aldéhyde en donnant un complexe soluble, tandis que l'anhydride en excès tombe au fond du récipient. On décante, puis on distille soigneusement dans le vide pour enlever toute trace d'acide phosphorique.

L'appareil à distillation doit être au moins en pyrex ou mieux encore en quartz, substance que l'aldéhyde attaque peu. Bien entendu tous les récipients doivent être parfaitement séchés, par chauffage à haute température, dans un courant d'air sec.

La distillation dans le vide doit se faire (pour éviter tout entraînement mécanique) dans un courant de gaz inerte, bien sec (azote ou gaz carbonique bien purs, séchés sur de l'anhydride phosphorique) car l'air oxyde l'aldéhyde chaude même sous basse pression.

Il est recommandable de mettre à l'abri de la lumière le récipient où l'on recueille l'aldéhyde, qui distille vers 60° dans les conditions où j'opérais. L'emploi de cette basse température permet d'éviter toute altération. Il est bon de placer l'aldéhyde dans des récipients parfaitement secs, en pyrex ou en quartz (car l'aldéhyde attaque le verre ordinaire comme le montre l'augmentation de sa conductibilité quand on la garde dans un flacon fait de cette substance) et complètement pleins, que l'on conserve ensuite à l'obscurité.

L'aldéhyde ainsi obtenue est parfaitement pure et sèche. En dissolvant dans l'eau sa combinaison bisulfitique, on ne peut déceler aucune impureté. Placée à l'obscurité totale, en l'absence de toute trace d'oxygène, elle ne s'altère aucunement. Il n'en est plus ainsi à la lumière, même en l'absence d'oxygène. Pour le montrer j'ai exposé deux petits flacons (verre ordinaire), complètement pleins d'aldéhyde et parfaitement bouchés, pendant 300 heures, au rayonnement d'une lampe de 500 watts située à une distance de 20 centimètres. Ils étaient placés, pour éviter tout échauffement, dans un récipient à double paroi où circulait un courant d'eau à température sensiblement constante.

Après ce laps de temps, 5 cm³ d'aldéhyde, qui absorbent normalement 18 cm³ d'oxygène pendant la première minute d'oxydation, n'en absorbaient plus que 6. Il s'était évidemment formé un antioxygène.

En entraînant de nouveau à la vapeur l'aldéhyde ainsi traitée, j'ai recueilli encore, vers la fin de la distillation, quelques cristaux que j'ai identifiés avec le stilbène. Ce produit se forme donc normalement lorsqu'on éclaire de l'aldéhyde benzoïque, en même temps que l'acide benzoïque et une résine.

Celle-ci contient de l'hydrobenzoïne, de la tribenzaldéhyde et des polymères supérieurs de ce corps (¹⁷), elle est à peu près sans action antioxygène, tandis que le stilbène est un inhibiteur puissant.

Ce n'est pas la première fois que l'on observe sa formation dans l'action de la lumière sur l'aldéhyde. Mascarelli (¹⁸) en a isolé en insolant de l'aldéhyde qui contenait en dissolution de l'iodylobenzène. Il attribue sa formation à la réaction mutuelle de 4 molécules d'aldéhyde fournissant une molécule de stilbène et deux d'acide benzoïque.

WILLIAMS (¹⁹) l'a préparé, avec de bien mauvais rendements, dans l'action

du sodium sur l'aldéhyde. On en obtient également, comme je l'ai constaté, quand on chauffe dans une atmosphère inerte l'aldéhyde seule, ou additionnée de poudre de zinc qui active la formation de stilbène et fournit de meilleurs rendements. Il paraît s'en former aussi d'importantes quantités dans l'oxydation de l'aldéhyde en présence de catalyseurs, tels que les sels métalliques.

Il faut donc conserver l'aldéhyde à l'abri de l'oxygène et dans une obscurité parfaite. Cela se fait aisément en plaçant des flacons bien pleins et bien bouchés dans des boîtes métalliques étanches.

Lorsqu'on utilise cette aldéhyde, il ne faut la manipuler que dans une chambre obscure, à une faible lumière rouge qui est sans action nuisible. Dès que l'on ouvre un flacon d'aldéhyde, il est nécessaire de l'employer entièrement dans le plus bref délai ou de le remplir d'azote pour éviter tout contact de l'aldéhyde avec l'air. Il est très commode d'utiliser des flacons de petite capacité, remplis d'aldéhyde, et dont chacun ne sert qu'à une même série d'expériences. Il n'est pas avantageux de préparer l'aldéhyde trop longtemps à l'avance, car elle attaque alors la paroi des récipients ce qui peut modifier profondément les résultats.

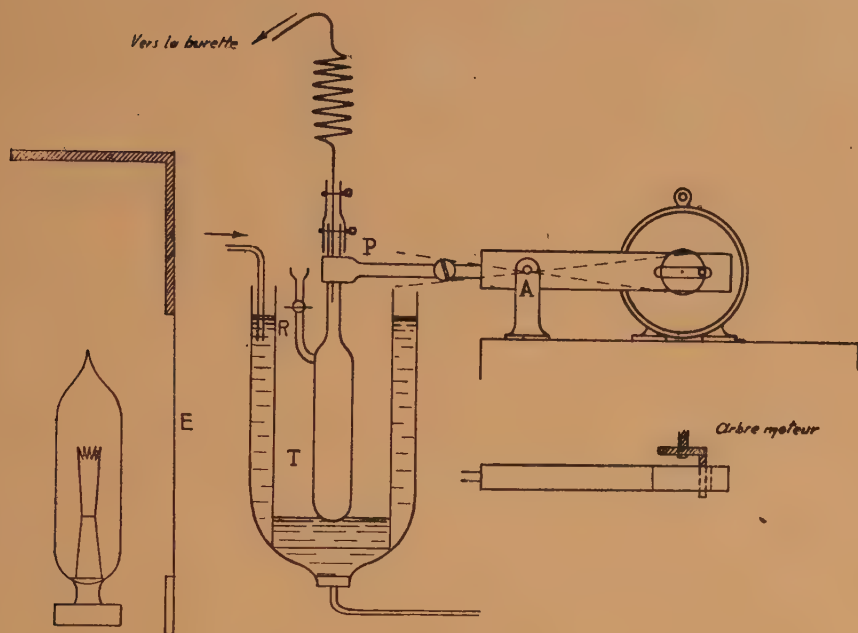
Dispositif expérimental. — L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque peut être étudiée de deux façons : à volume constant ou à pression constante. Ce dernier mode a l'avantage de conduire, en général, à des résultats plus simples, les autoxydations étant assez sensibles aux variations de pression.

La vitesse d'oxydation dépend évidemment de la façon dont on met en contact le gaz et le liquide. Ceci est extrêmement important car on ne peut obtenir de résultats absolus que si le contact des deux phases est assez bon, pour que le liquide reste constamment saturé de gaz ; sinon la vitesse de diffusion intervient de façon plus ou moins importante et l'on ne peut tirer de conclusions certaines.

Cette agitation parfaite est une condition indispensable. Je me suis donc attaché dès le début à réaliser un dispositif qui permit cette opération. L'agitateur, que j'ai construit pour cet usage (fig. 2), est principalement constitué par un arbre horizontal, mobile autour de l'axe A, portant une pince P et percé d'une fente où s'engage une manivelle mue par un moteur électrique. L'arbre est donc animé d'un mouvement pendulaire horizontal de faible amplitude et le tube qu'il porte, au cours des expériences, d'un mouvement sensiblement pendulaire mais vertical.

Cette nécessité d'agiter l'aldéhyde implique l'existence d'une liaison souple entre le tube à réaction et le réservoir à gaz ; on peut évidemment utiliser, comme l'ont fait divers auteurs, un raccord de caoutchouc, mais celui-ci est toujours plus ou moins poreux, son volume plus ou moins variable sous l'influence des vibrations du système, et son emploi est dangereux, comme l'a montré DUPONT⁽²⁰⁾, car le caoutchouc cède facilement au gaz des matières volatiles antioxygènes. J'ai renoncé très rapidement à l'usage de cette substance et je l'ai remplacé, avec avantage, par un serpentín de cuivre mince, dont l'élasticité était plus que suffisante, et qui assurait à l'appareil une étanchéité parfaite, même sous de fortes pressions.

Il n'a pas été possible de supprimer complètement le caoutchouc nécessaire,



Vue dans le plan passant par la lampe et l'agitateur

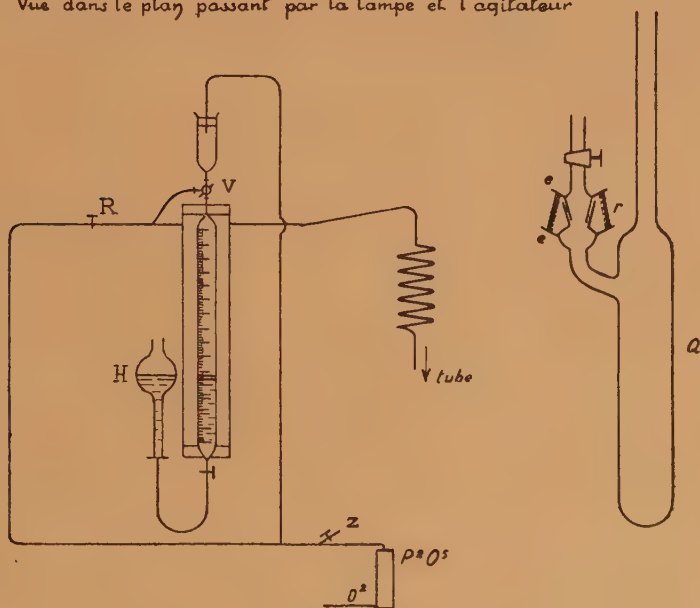


Fig 2.

en particulier, pour les raccords verre-métal. Du reste, si les tubes de verre avaient été complètement soudés les uns aux autres, les vibrations de l'appareil en auraient amené rapidement la rupture. Mais partout où existait du caoutchouc, les tubes en contact entraient profondément l'un dans l'autre de façon à éviter que l'oxygène ne se trouve en présence du caoutchouc.

La jonction du serpentín de cuivre et du tube à réaction était obtenue au moyen d'un tube de caoutchouc hermétiquement serré par des ressorts annulaires. Le tube de cuivre avait extérieurement juste la dimension intérieure du tube de verre où il entraient, en sorte que le contact oxygène et caoutchouc était encore impossible.

Le caoutchouc utilisé avait été longuement nettoyé à l'alcool, de façon à éviter la présence, à sa surface, de substances plus ou moins antioxygènes.

Le serpentín de cuivre était relié, d'une part directement à l'arrivée d'oxygène (séché sur l'anhydride phosphorique) par le robinet R, d'autre part à une burette de Bunte par le robinet à 3 voies V. L'entonnoir supérieur de la burette communiquait aussi directement avec l'arrivée d'oxygène sec, ce qui permettait de la remplir au cours même d'une expérience ; ce remplissage était d'ailleurs extrêmement rapide ; l'ouverture du robinet Z amenait promptement l'intérieur de l'appareil à la pression atmosphérique.

La burette de Bunte était en relation avec un large récipient, plein de mercure, porté par un support spécial qui permettait de le déplacer facilement et à la vitesse voulue. Ce support était fait d'une tige exactement calibrée sur laquelle glissait, à frottement doux, un tube de métal qui supportait le récipient à mercure.

Un ergot au bas du support permettait d'arrêter le niveau du mercure rigoureusement dans la même position, au début de chaque expérience, ce qui évitait de remettre chaque fois au zéro le niveau du liquide dans la burette.

La surface de ce bain servait de plan de référence pour les lectures de la burette, il était possible d'apprécier facilement la demie-division soit $1/20^e$ de cm^3 .

Dans le cas d'expériences à la lumière artificielle, le tube était éclairé par une lampe de 1 000 watts placée à 20 centimètres du tube à réaction, dont elle était séparée par une paroi de verre E et un thermostat T à parois de verre également.

Tubes à réaction. — J'ai utilisé normalement des tubes de pyrex d'une quinzaine de centimètres de long sur 3 centimètres de diamètre, prolongés par un tube épais de 1 centimètre de diamètre sur 15 centimètres de long, et portant latéralement un robinet à voie de 2 millimètres (R').

J'ai employé également un tube de quartz Q de dimensions très voisines des précédentes, mais dont le tube latéral portait simplement une tubulure rodée où s'engageait un robinet de pyrex à voie de 2 millimètres ; des ergots *e* et des ressorts *r* permettaient d'obtenir une étanchéité parfaite même au cours de l'agitation.

Avant d'être utilisés, ces tubes étaient complètement et parfaitement séchés en les plaçant entièrement dans un four chauffé vers 400° . En même temps passait dans le tube un courant d'air séché sur de l'anhydride phosphorique. Après 20 minutes environ on cessait de chauffer, et l'on continuait à faire passer l'air sec jusqu'à refroidissement complet à la température du laboratoire.

Thermostat. — Toutes les expériences ont été faites à la température du laboratoire, qui a très peu changé. Lorsque se sont manifestées des variations accidentelles brusques, j'ai arrêté les expériences de façon à éviter les corrections. Du début à la fin de ce travail la température n'a guère varié de plus de 3°, ce qui serait presque négligeable, car la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde est peu sensible aux changements de température. Pour des séries de mesures analogues, j'ai pris grand soin d'éviter toute variation de température supérieure à un 1/2 degré. Maintenir la constance de la température avec une précision plus grande est complètement illusoire, car la vitesse d'oxydation ne varie pas de plus de 3 % par degré. Des essais à blanc, effectués sur l'aldéhyde pure au début de chaque série de mesures, m'ont fourni des résultats sensiblement identiques, ce qui justifie la précision adoptée.

La burette de BUNTE, servant à la mesure des volumes, était entourée d'un manchon d'eau à la température de la salle, mais ceci était presque superflu car la burette ne pouvait s'échauffer.

Par contre, le tube à réaction était soumis à deux causes d'échauffement : chaleur rayonnée par la lampe lors des expériences à la lumière, et dans tous les cas chaleur dégagée par l'oxydation de l'aldéhyde et due surtout à la réduction de l'acide perbenzoïque.

La chaleur, émise par la lampe, était en partie arrêtée par le verre E et surtout par la paroi d'eau du thermostat T. Celui-ci n'était autre chose qu'une cloche renversée contenant un grand vase à précipiter fixé à la cloche. Entre les deux récipients circulait de l'eau à la température de la salle.

Quand l'oxydation est lente la chaleur dégagée est faible, et il est facile de l'absorber en faisant plonger uniquement le fond du tube dans quelques centimètres cubes d'eau placés à l'intérieur du vase à précipiter ; à chaque inversion de sens de la vitesse d'agitation, l'aldéhyde retombe au fond du récipient et reprend sa température primitive.

Pour les grandes vitesses d'oxydation, le tube tout entier plongeait dans l'eau, dont on remplissait alors le vase interne. Dans ce cas, la circulation d'eau dans la double paroi élimine le peu de chaleur dégagée.

J'ai vérifié que, dans tous les cas, la température de l'aldéhyde contenue dans le tube à réaction variait de moins d'un quart de degré, ce qui est bien suffisant, la précision de ces expériences ne pouvant dépasser quelques %.

L'aldéhyde, utilisée dans chaque mesure, était elle-même à la température de la salle. Le volume nécessaire était aspiré chaque fois avec une pipette parfaitement sèche. Ceci permettait des prélèvements très rapides, ce qui n'aurait pas été possible en pesant l'aldéhyde. Toutes les opérations étaient faites à l'obscurité complète, sauf les lectures de volumes pour lesquelles j'ai utilisé une faible lumière rouge.

Efficacité de l'agitation. — J'ai déjà indiqué qu'il était absolument nécessaire de réaliser une bonne agitation pour éviter les erreurs provenant du peu de solubilité de l'oxygène dans l'aldéhyde.

TAYLOR et HILDEBRAND (5) ont évalué cette solubilité à 8 % (à 50 % près).

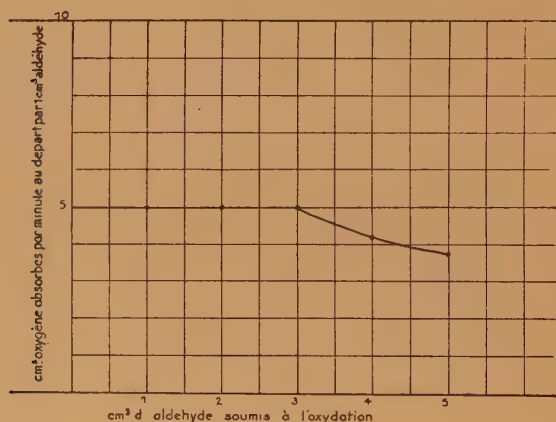
Dans les conditions de mes expériences, cet oxygène dissous est utilisé en une seconde environ. Il est nécessaire qu'il soit remplacé instantanément, sans quoi un certain nombre de molécules actives échappent à l'oxydation : il faut donc que la diffusion soit pratiquement instantanée dans toute la masse de liquide ; ceci exige que la couche d'aldéhyde au contact du gaz soit suffisamment mince. Tant qu'il en est ainsi, la vitesse d'oxydation, au départ, observée sur l'unité de volume d'aldéhyde (vitesse unitaire) demeure constante, quelle que soit la masse d'aldéhyde utilisée.

Si l'épaisseur de celle-ci devient trop grande, l'oxygène ne se dissout plus assez vite pour saturer les couches de benzaldéhyde éloignées du gaz : la diffusion intervient pour diminuer la vitesse d'oxydation.

Fig. 5

Efficacité de l'agitation

Tube de Pyrex, 460 agitations par minute ; 25°



Quand on augmente le volume d'aldéhyde, la couche exposée au gaz, pendant l'agitation, devient constamment plus épaisse. Pour une vitesse d'agitation déterminée, dès que le volume de liquide dépasse une certaine valeur, la diffusion cesse d'être immédiate, en certains points, et la vitesse unitaire décroît.

En somme, la diffusion peut être considérée comme instantanée tant que la vitesse d'oxydation reste proportionnelle au volume d'aldéhyde employé.

Avec le dispositif que j'ai utilisé, l'aldéhyde se répandait en couche mince à la surface des tubes, et les secousses, que lui imprimaient les changements de sens de la vitesse, réalisaient un contact excellent des deux phases en présence. Le serpentin de cuivre fonctionnant comme ressort, avait l'avantage d'atténuer les chocs et de régulariser l'agitation, ce qui n'était pas inutile pour la durée des tubes de verre servant aux réactions.

L'inertie des diverses parties de l'appareil ne permettait pas de faire varier la vitesse d'agitation entre des limites bien différentes, le minimum de vitesse ne pouvait descendre au-dessous de 350, le maximum dépasser 500 agitations par minute.

Il est bien évident, comme je l'ai indiqué plus haut, que la rapidité de diffusion de l'oxygène dépend à la fois de la vitesse et de la masse d'aldéhyde employées.

Ne pouvant modifier à volonté la vitesse, j'ai cherché quel était le volume maximum d'aldéhyde utilisable, en étudiant les changements de la vitesse d'oxydation en fonction du volume d'aldéhyde employé.

La courbe (fig. 3) représente la vitesse d'autoxydation à l'origine par centimètre cube de benzaldéhyde, lorsque l'on oxyde des volumes variables de celle-ci. Cette figure met nettement en évidence la constance de la vitesse d'absorption unitaire pour les volumes d'aldéhyde inférieurs à 3 cm³.

Afin que la précision des expériences soit suffisante il est avantageux que l'absorption soit aussi grande que possible, tout en restant proportionnelle au volume d'aldéhyde pour que la diffusion n'intervienne pas et qu'aucune molécule activée ne puisse échapper à l'oxydation : j'ai donc utilisé dans toutes mes expériences un volume de 3 cm³ de benzaldéhyde.

Précision des expériences. — La durée des expériences n'excédant jamais une demi-heure environ, les variations de température de la salle pendant ce laps de temps étaient insignifiantes, et ne pouvaient apporter de cause d'erreur sensible, pas plus que les variations de pression.

Les mesures du volume d'oxygène absorbé étaient faites à pression constante, ce qui s'obtenait en montant régulièrement, à la main, le réservoir à mercure.

Le volume total de l'appareil étant de 400 cm³ environ, une erreur de lecture de 1/10^e de cm³ soit une division, représentant une hauteur d'à peu près 1 millimètre de mercure, entraînait une erreur de 1/760^e de 400 cm³ ou sensiblement 0,6 cm³ ; une erreur de lecture de $p/10^e$ de cm³ soit p divisions, entraînait donc une erreur totale de $p \cdot 0,6$ cm³.

Or, il était possible d'apprécier :

Le 1/30^e de cm³ (1/3 de division) pour les très faibles vitesses, inférieures au cm³ par minute, dont la mesure se faisait sur des volumes de l'ordre du cm³.

Le 1/20^e de cm³ (soit une demi-division de la burette) pour les vitesses moyennes (20 cm³ par minute environ), dont la mesure s'effectuait sur des volumes de l'ordre de 5 cm³.

Le 1/10^e de cm³ (et parfois moins) pour les grandes vitesses d'oxydation, de l'ordre de 60 cm³ par minute, que je déterminais sur des absorptions de l'ordre de 10 cm³.

Les erreurs correspondantes étaient donc :

$$\frac{1}{3} \times 0,6 \approx 0,2 \quad \text{soit } 20 \%$$

$$\frac{1}{2} \times \frac{0,6}{5} = 0,06 \quad \text{soit } 6 \%$$

$$\frac{1}{1} \times \frac{0,6}{10} = 0,06 \quad \text{soit } 6 \%$$

Le temps était mesuré à la demi-seconde près, ce qui donnait au début de

l'expérience une approximation de 2 % environ (1/2 seconde sur 20''). La vitesse d'absorption à l'origine :

$$\frac{V(1 \pm \frac{6}{100})}{T(1 \pm \frac{2}{100})} = \frac{V}{T}(1 + \frac{8}{100})$$

était donc connue avec une précision minimum de 8 %; comme ces évaluations elles-mêmes ne sont qu'approximatives, on peut estimer à 10 % l'erreur maximum de ces mesures.

En réalité elle était, en général, plus faible, tout au moins dans le cas des vitesses moyennes.

Il n'est pas possible de la diminuer en choisissant une burette à graduation plus fine (1/50^e par exemple, au lieu de 1/10^e), car le déplacement du mercure est alors beaucoup plus rapide, ce qui limite sensiblement la précision des mesures à la valeur déjà indiquée.

De nombreuses causes d'erreurs peuvent s'introduire aisément dans des expériences de ce genre, où des traces infimes de matières ont souvent une importance énorme : j'ai répété les mesures jusqu'à ce que les résultats soient parfaitement concordants.

Exécution des expériences. — Le tube à réaction est d'abord parfaitement séché comme je l'ai indiqué ; s'il faut mesurer des oxydations rapides, on y fait passer vers la fin du refroidissement un courant de gaz carbonique pur et sec. On remplit toutes les canalisations, et la burette elle-même, d'oxygène pur, puis on serre le tube dans la pince P et on le raccorde au serpentín de cuivre.

Quelques minutes de séjour dans le thermostat l'amènent à la température de la salle, on ouvre alors les robinets Z et R et l'on ferme V, puis l'obscurité est faite dans le laboratoire ; 3 cm³ d'aldéhyde, prélevés à la lumière rouge par aspiration dans une pipette bien sèche, sont introduits, par le robinet R', dans le tube à réaction encore plein de gaz carbonique, ce qui évite toute oxydation avant la mesure. Le robinet R fermé, un vide de 1/10^e de millimètre environ est fait dans l'appareil par le robinet R'. Pendant ce temps, l'ouverture des robinets Z et V permet d'amener au zéro le niveau du mercure dans la burette, on les referme ensuite et l'on établit une légère pression d'oxygène. On ferme R', ce qui coupe le vide, on ouvre R, puis Z après avoir arrêté l'arrivée d'oxygène. La pression atmosphérique s'établit dans l'appareil. On fait communiquer, en tournant V, l'intérieur de la burette avec le tube à réaction, que l'on isole de l'atmosphère en refermant le robinet R. L'agitation commence aussitôt. L'intervalle de temps qui s'est écoulé entre cet instant et celui où l'oxygène est arrivé dans le tube, ne dépasse pas 15''-20''. Le tube n'étant pas agité, l'absorption d'oxygène qui se produit alors est tout à fait négligeable.

Les lectures de volume étaient faites directement en soulevant le réservoir à mercure. Afin d'éviter toute erreur un aide inscrivait les volumes et notait les temps correspondants.

Si l'expérience en cours demande plus de 50 cm³ d'oxygène, il est facile de remplir la burette pendant l'oxydation, ce qui n'exige pas plus d'une quinzaine de secondes. Quand ceci devient nécessaire, la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde est assez faible, et par suite la pression dans l'appareil ne varie pas de façon notable (1/400^e environ) pendant le remplissage. Il serait évidemment possible de mettre en parallèle deux burettes de Bunte, ce qui permettrait de maintenir dans l'appareil une pression rigoureusement constante, mais j'ai constaté que c'était inutile.

Pour constituer, en cours d'opération, une nouvelle réserve de gaz, on ferme Z, puis établit l'arrivée d'oxygène, que l'on envoie dans la burette en tournant le robinet V, de façon à couper la communication avec le tube à réaction. En abaissant le réservoir H, la burette se remplit rapidement. Après avoir arrêté l'arrivée d'oxygène on tourne : Z pour rétablir la pression atmosphérique dans le réservoir, puis V dans sa position primitive ; dès lors le tube à réaction reçoit de nouveau l'oxygène du réservoir.

L'expérience terminée le tube à réaction était lavé à l'ammoniaque, à l'acide sulfurique concentré, fréquemment au mélange chromique, puis rincé à l'eau distillée, enfin séché à l'étuve avant d'être chauffé à 400°.

Pour représenter les résultats obtenus j'ai constamment choisi pour ordonnées :

Soit le volume d'oxygène absorbé par l'aldéhyde depuis le début de l'oxydation, ce que j'appellerais : *Volume d'oxygène absorbé par l'aldéhyde*.

Soit la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde à un instant donné : c'est-à-dire le quotient $\frac{dv}{dt}$ d'un volume dv d'oxygène absorbé à la durée dt de cette absorption. J'ai déterminé cette vitesse en la mesurant sur des courbes à grande échelle ou en calculant le volume d'oxygène absorbé par minute à un instant donné. Je la désignerais par cm³ d'oxygène absorbés par minute.

RÉSULTATS OBTENUS DANS L'OXYDATION DE L'ALDÉHYDE PURE A L'OBSCURITÉ

Disposant d'aldéhyde pure, j'ai étudié son oxydation à l'obscurité et à la lumière, de façon à éclaircir, autant qu'il était possible, le mécanisme de ce phénomène.

Il était évidemment très important de reconnaître si l'oxydation spontanée de la benzaldéhyde est vraiment possible, en l'absence de tout agent extérieur : c'est pourquoi j'ai d'abord expérimenté à l'obscurité.

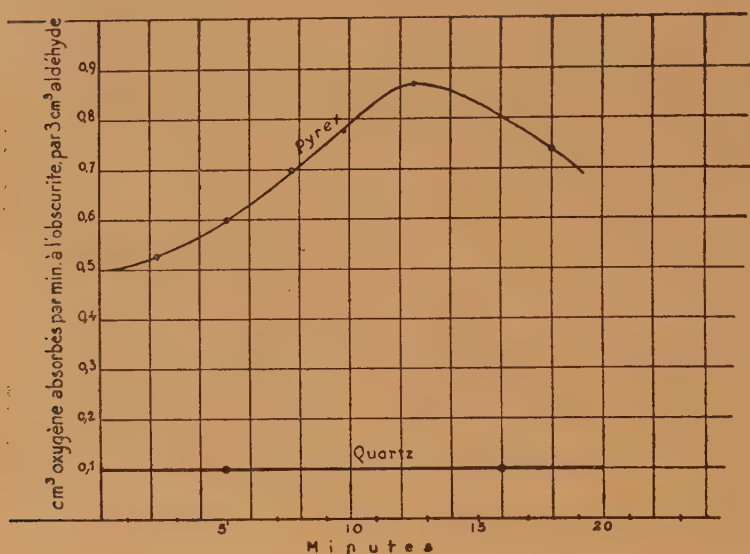
J'ai constaté immédiatement l'énorme influence de la nature des parois du tube à réaction : en opérant successivement dans du quartz ou du pyrex, ainsi que je l'ai déjà indiqué (c'est-à-dire avec des tubes parfaitement secs), on obtient des vitesses d'oxydation très différentes : 0,1 cm³/min. dans le quartz et 0,9 cm³/min. dans le pyrex (fig. 4).

Cependant cette différence des vitesses d'oxydation est peu importante et l'on s'explique aisément qu'elle ait pu échapper à l'attention d'observateurs

dont les aldéhydes possédaient déjà de notables vitesses d'oxydation à l'obscurité.

Les récipients étant parfaitement secs (et séchés du reste dans les mêmes conditions), cette différence ne peut être attribuée à la vapeur d'eau, mais uniquement à la nature des parois.

Fig.4
Influence des parois



Celles-ci ne sont pas des composés chimiques purs (même le quartz), elles peuvent donc intervenir de deux façons :

Soit par leurs impuretés ;

Soit par leurs propriétés catalytiques propres.

Nous verrons ultérieurement, à propos des catalyseurs métalliques, que d'infimes quantités de manganèse (10^{-8} par gramme) suffisent à déclencher l'oxydation de l'aldéhyde. Or le manganèse est, à l'état de traces, un métal extrêmement répandu. Le quartz, quoiqu'il soit de la silice presque pure, et le pyrex en contiennent des quantités sensibles, comme l'a montré une analyse spectroscopique. Il n'est donc pas impossible que des quantités de manganèse, suffisantes pour mobiliser l'aldéhyde, soient empruntées aux parois et passent en solution.

En vérité j'ai recherché le manganèse, par voie chimique, dans l'aldéhyde oxydée, mais je n'en ai jamais trouvé, ce qui n'a rien d'étonnant puisque les réactions que l'on peut utiliser ne sont pas sensibles à des doses de l'ordre de 10^{-8} . Afin de constater si le manganèse pouvait réellement passer en solution, j'ai traité de la pierre ponce riche en manganèse (0,06 %) par de l'aldéhyde addi-

tionnée d'acide benzoïque ; après plusieurs jours de contact, l'aldéhyde filtrée puis évaporée a laissé un faible résidu contenant de très faibles traces de manganèse, à peine décelables par voie chimique (transformation en permanganate par les persulfates).

Pour trancher la question, j'ai essayé les propriétés catalytiques :

D'une pierre ponce pulvérisée contenant 0,06 % de manganèse ;

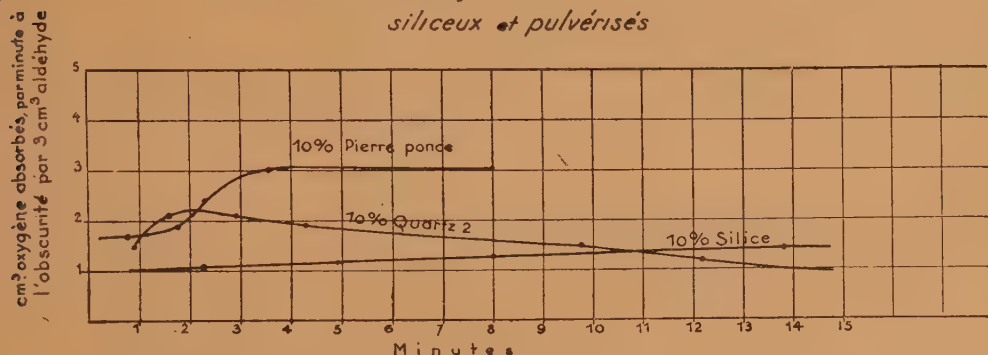
D'une silice préparée par précipitation et lavée soigneusement aux acides, puis calcinée ; après ce traitement elle contenait encore 0,003 % de manganèse absorbé et à peu près impossible à éliminer ;

D'un quartz fondu transparent, que j'ai soigneusement lavé, pulvérisé, puis calciné et qui contenait des traces de manganèse à peine décelables au spectroscopie (*).

Dans ces diverses matières le manganèse existe évidemment sous la même forme et doit se dissoudre dans l'aldéhyde de la même façon : probablement à l'état de benzoates.

Ces diverses substances m'ont fourni les résultats représentés sur la figure 5.

Fig.5
Influence des Catalyseurs
siliceux et pulvérisés



Le quartz, de beaucoup le moins riche en manganèse, donne donc une vitesse d'oxydation comparable à celles que l'on obtient avec les autres poudres.

L'absorption maximum d'oxygène obtenue en présence de pierre ponce est à peine double de celle que fournit la silice, qui contient pourtant 20 fois moins de manganèse. Or, celui-ci devrait se dissoudre en quantité d'autant plus élevée que sa concentration est plus grande dans le solide. La pierre ponce devrait donc céder au moins 20 fois plus de manganèse que la silice. Il n'en est pas du tout ainsi car les vitesses maxima obtenues :

	en cm ³ /min.
Pierre ponce.....	3
Quartz.....	2,3
Silice.....	1,5

(*) Les grains des 3 poudres avaient sensiblement les mêmes dimensions (tamisage).

correspondraient sensiblement, comme nous le verrons, à des masses de :

$$14 \times 10^{-3} \quad 10 \times 10^{-3} \quad 7 \times 10^{-3} \text{ grs de benzoate de manganèse.}$$

Ces expériences ont été faites en plaçant le catalyseur dans le tube, avant de l'utiliser, et n'ajoutant l'aldéhyde que quelques secondes avant le début de l'oxydation, qui démarre de suite à une vitesse peu inférieure à sa valeur maximum.

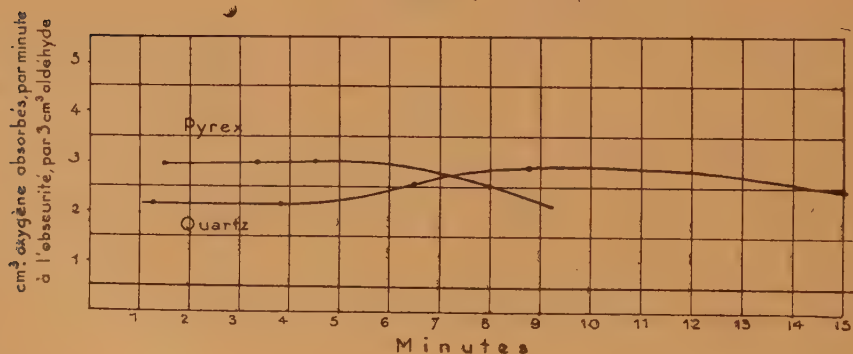
Il est peu vraisemblable que la dissolution du manganèse ait pu se faire instantanément. D'autre part, il est difficile d'admettre qu'un récipient de quartz où ont été pratiquées successivement de nombreuses expériences d'oxydation, et qui a été lavé à maintes reprises aux acides, puisse céder constamment la même quantité de manganèse à l'aldéhyde.

Les surfaces paraissent donc posséder des propriétés catalysantes indéniables.

Ceci ne suffit pas cependant et les résultats observés doivent être la conséquence à la fois de ces propriétés catalysantes et de l'existence de traces de manganèse, car il me semble difficile d'expliquer autrement l'expérience suivante :

Le tube à réaction contenant l'aldéhyde et où règne le vide, est chauffé de façon à porter l'aldéhyde quelques instants presque à l'ébullition, puis l'on refroidit à la température ordinaire. L'on trouve alors pour les vitesses d'oxydation à l'obscurité des chiffres bien plus élevés : (comparer avec la figure 4).

Fig. 6
*Influence d'un chauffage
momentané, à l'obscurité*



Soit 3 et 2,9 cm³/min. au lieu de 0,9 et 0,1. Un pareil effet de la chaleur ne peut s'expliquer :

Que par le départ d'une substance volatile antioxygène, ce qui est impossible puisque l'aldéhyde est pure et le tube sec ;

Ou encore par l'attaque des récipients.

Cette dernière hypothèse paraît la plus raisonnable.

En discutant les expériences de BRUNNER nous allons arriver à une conclusion analogue.

Cet auteur a déterminé, par absorption à l'iode, les surfaces actives du tube de quartz et de la pierre ponce qu'il employait comme catalyseur. Il a trouvé respectivement $0,084 \text{ cm}^2$ pour le tube de quartz et $0,323 \text{ cm}^2$ pour 0,1 gr. de pierre ponce.

Les vitesses d'oxydation correspondantes sont $1 \text{ cm}^3/\text{min.}$ dans le quartz et $3,86 \text{ cm}^3/\text{min.}$ en présence de 0,1 gr. de ponce. Ces nombres sont dans le même rapport que les surfaces actives précédentes, soit 3,9.

Mais cette conclusion n'est pas valable, car l'aldéhyde ne s'oxyde pas en récipient de quartz et l'absorption de 1 cm^3 observée doit être rapportée aux impuretés de l'aldéhyde.

En adoptant le chiffre que j'ai trouvé: $0,1 \text{ cm}^3/\text{min.}$ (déjà trop élevé puisque BRUNNER opérait sur 2 cm^3 d'aldéhyde dans 8 cm^3 de benzène, au lieu de 3 cm^3 d'aldéhyde pure) le rapport des vitesses d'oxydation devient 38, dix fois plus grand que celui des surfaces.

Il n'est donc pas douteux que la pierre ponce n'intervienne également par le manganèse qu'elle contient.

Il est évident également que la faible oxydation constatée sur l'aldéhyde pure à l'obscurité est uniquement due à l'influence des parois du récipient. *L'aldéhyde pure peut être considérée comme inoxyidable à l'obscurité en l'absence de tout catalyseur.*

Pour étudier l'action des substances pulvérisées, il conviendrait de n'utiliser que des corps rigoureusement exempts de toute trace de manganèse et de métaux lourds qui possèdent aussi souvent des propriétés catalytiques.

Une partie de cette action catalytique a certainement son origine dans les effets d'absorption qui servent aujourd'hui à expliquer ce genre de processus.

Les parois des récipients ont été obtenus par fusion et les phénomènes d'orientation, qui se sont alors produits, ont fait apparaître à leur surface des points particuliers, électriquement chargés par rapport à l'ensemble qui les entoure. Il est possible qu'en les heurtant, les molécules deviennent oxydables. Il est évident que ces centres seront plus nombreux à la surface du pyrex (borosilicate complexe) que sur des parois de quartz.

Par pulvérisation des surfaces solides, on brise les réseaux cristallins en de nombreux points, les centres chargés apparaissent en plus grand nombre et l'effet catalytique augmente énormément : les arêtes vives et les angles sont particulièrement actifs car les charges isolées y sont plus nombreuses qu'ailleurs.

Mais il y a également, à la surface des parois, des atomes de manganèse dont le rôle ne peut être négligé (abstraction faite de celui qui se dissout). Ces atomes doivent se comporter comme les ions dissous, à cela près que leur influence antioxygène (*) doit être très faible car une molécule qui frappe la paroi et s'y modifie rebondit aussitôt au loin.

Dans le cas de la pierre ponce dont je me suis servi (0,06 % Mn), il est possible de se rendre approximativement compte de l'influence de ce manganèse : on peut le supposer uniformément réparti dans la masse et actif sous une profondeur de quelques angströms : 3 par exemple, la masse de manganèse qui intervient alors est de $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ gr.}$ En gros, ces atomes de manganèse ne présentent qu'une

(*) Voir page 50.

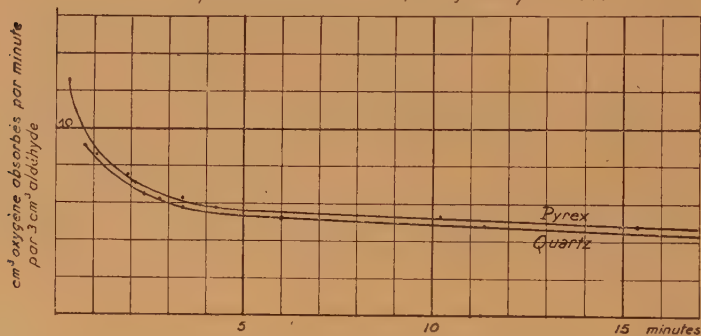
face au liquide, et sont environ deux fois moins actifs qu'à l'état dissous ; l'absorption d'oxygène qui en résulte est de 2 cm^3 , l'expérience a donné 3. Il ne s'agit bien entendu ici que d'un ordre de grandeur ; ce calcul ne peut montrer qu'une chose : que l'on ne saurait négliger le rôle des traces de manganèse, contenues dans les catalyseurs solides.

Dans le cas du quartz pulvérisé, très peu riche en manganèse, l'influence de celui-ci devient évidemment négligeable. La structure de la paroi, elle-même, intervient alors de façon prépondérante.

Oxydation à la lumière. — En étudiant l'oxydation de l'aldéhyde à la lumière en tube de pyrex ou de quartz, il faut donc s'attendre à trouver des résultats légèrement différents, ce que l'expérience confirme : à la lumière de la lampe de 1 000 watts placée à 20 centimètres, les résultats fournis par le tube de pyrex sont supérieurs de $0,5 \text{ cm}^3$ environ à ceux du tube de quartz ce qui correspond bien aux expériences faites à l'obscurité.

Fig. 7

Influence des parois du tube à réaction

Lampe de 1000 watts à 20 cms, 480 agitations/minute : 25° 

Il est bien évident qu'il n'en serait plus de même si l'on éclairait le tube, non avec une lampe de projection, mais avec une lampe à vapeur de mercure : le quartz étant sensiblement plus transparent que le pyrex. Toutefois la différence n'est jamais considérable. Ainsi, en utilisant un petit domaine de radiation autour de la raie 3 650 angströms, les résultats sont à peine plus faibles pour le pyrex et la loi de variation de la vitesse est manifestement la même que celle précédemment observée (fig. 8).

Les courbes III et IV ont été obtenues en utilisant toutes les radiations de la lampe. Les points de ces 2 courbes présentent des écarts beaucoup plus élevés qu'à l'ordinaire ; cela tient au mode expérimental employé :

Pour utiliser vraiment toutes les radiations du brûleur, j'ai dû supprimer toutes les parois de verre interposées, et en particulier celles du thermostat ; ne disposant pas d'un thermostat à fenêtre de quartz, je n'ai pu que faire plonger le fond du tube dans un peu d'eau, ce qui suffisait à éliminer complètement l'apport

de chaleur dû à l'oxydation, mais non celui qui provenait de la lampe. Celui-ci n'étant pas négligeable, les résultats ne peuvent être parfaitement corrects.

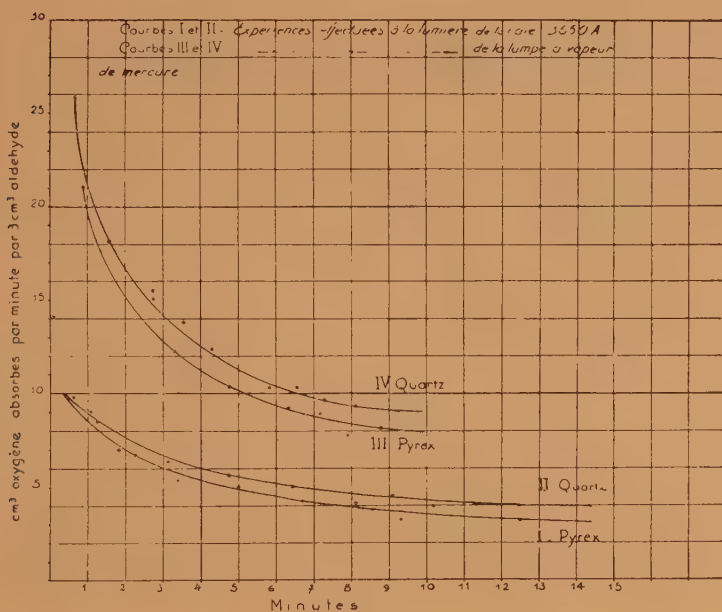
Quel que soit le mode expérimental adopté, expériences en tube de pyrex ou de quartz éclairé par de la lumière visible ou de l'ultra-violet, la loi d'oxydation reste toujours très sensiblement la même. La courbe représentant la vitesse en fonction du temps ressemble toujours à une hyperbole équilatère :

$$\frac{Dv}{Dt} \times F(t) = \text{Constante} = VF(t)$$

et l'on ne saurait prétendre que cette vitesse soit constante.

Fig 8

Influence des parois
du tube à réaction



Pour déterminer cette loi de façon plus précise, j'ai utilisé de l'aldéhyde bien pure (que je venais de préparer) et j'ai déterminé sa vitesse d'oxydation dans le rayonnement de la lampe de 1 000 watts avec le dispositif indiqué.

Je n'ai pas calculé les vitesses par le quotient $\frac{Dv}{Dt}$ ce qui n'est, surtout au début de la courbe, qu'une approximation grossière, mais je les ai déterminées graphiquement sur une courbe à grande échelle.

3 cm³ d'aldéhyde éclairés à 20 centimètres par une lampe de 1 000 watts, vitesse d'agitation 450 tours-minute, température 25°, ont donné :

t	16''	44''	1'16	2'5	3'8	3'55	5'10	6'25
v cm ³	4	9,6	14,4	22	30,1	35,4	43,3	50,7
V	17	12,6	10,6	9,8	8	7	6,8	6
$V \times \sqrt[3]{t}$	11	11,7	11,4	12,3	11,7	11	11,8	11,2

t	8'45	10'35	12'	13'24	14'30	15'30
v	65,5	73,2	80	86,6	91,7	96,1
V	5,6	5,4	4,8	4,7	4,6	4,4
$V \times \sqrt[3]{t}$	11,3	11,8	11	11,2	11,2	11

Les résultats obtenus vérifient donc à 10 % près l'expression

$$\sqrt[3]{t} \times \frac{Dv}{Dt} = \sqrt[3]{t} \cdot V = \text{Constante K.}$$

K est égal à 11,4 pour 3 cm³ d'aldéhyde c'est-à-dire à 3,8 par cm³. En opérant sur 1 cm³ j'ai d'ailleurs obtenu la même valeur de K.

Il est donc bien certain que la vitesse d'oxydation n'est pas constante et diminue constamment. La diffusion de l'oxygène dans l'aldéhyde n'est certainement pas la cause de cette décroissance puisque je me suis justement placé dans des conditions telles qu'elle ne puisse intervenir.

Du reste l'observation suivante confirme cette conclusion :

Après avoir fait le vide dans l'appareil qui contient l'aldéhyde, on laisse rentrer rapidement l'oxygène et l'on mesure aussitôt la vitesse d'oxydation : elle aurait exactement la même valeur si l'atmosphère d'oxygène était restée longtemps, sans agitation, en contact avec le liquide.

Cette décroissance de la vitesse d'oxydation pouvait provenir de la formation d'un antioxygène : il était possible que du stilbène prenne également naissance dans l'oxydation à la lumière ; j'ai recherché si l'aldéhyde oxydée en contenait, en la transformant en dérivé bisulfite et récupérant à l'éther la résine qui reste insoluble. Ce carbure se forme en effet dans l'oxydation mais en quantité tout à fait insuffisante pour justifier l'énorme abaissement observé.

Je n'ai jamais trouvé de trace de phénol ni d'acide salicylique.

J'ai constaté que l'acide benzoïque formé (comme BÄCKSTRÖM l'avait déjà reconnu) est sans action sur l'autoxydation à la lumière.

Dans ces conditions, seul l'acide perbenzoïque pouvait être l'agent antioxygène intervenant. J'ai fait pour le vérifier deux séries d'expériences :

I. — L'aldéhyde est oxydée normalement ; puis quand la vitesse n'a plus qu'une faible valeur, l'oxydation est interrompue, le vide fait dans l'appareil, l'acide perbenzoïque détruit par chauffage. Après refroidissement à la température du laboratoire, l'oxydation reprend la même valeur qu'à l'origine, comme le montrent les courbes ci-après :

1° *Expérience Courbe I.* — 3 cm³ de benzaldéhyde en tube de pyrex éclairé par la lampe de 1 000 watts, 465 agitations /minute, température 27°.

2° *Expérience Courbe II.* — Le vide est fait dans l'appareil qui est chauffé puis ramené à la température ordinaire. Mêmes conditions d'oxydation que précédemment.

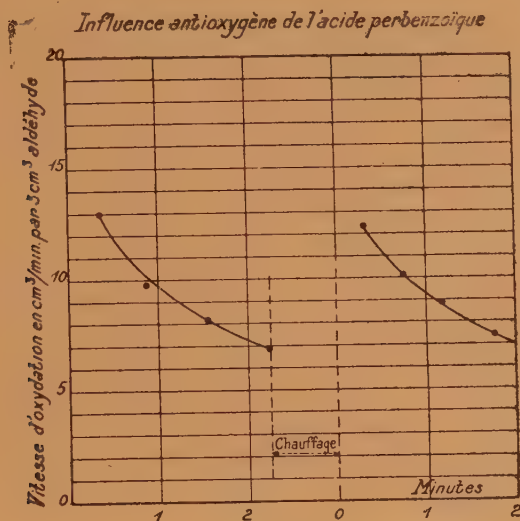


Fig. 9

II. — J'ai préparé, d'autre part, une solution chloroformique d'acide perbenzoïque par le procédé de J. LÉVY. La solution obtenue contient diverses impuretés, pour les éliminer et extraire l'acide perbenzoïque aussi pur que possible, j'ai concentré la solution chloroformique jusqu'à dépôt important en présence d'une petite quantité de liquide ; les impuretés peu abondantes restent dissoutes. En évaporant, à température assez basse, la concentration ne détruit pas trop l'acide perbenzoïque et l'on obtient un mélange d'acides benzoïque et perbenzoïque contenant 30 % environ de ce dernier.

J'ai mesuré la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde pure additionnée d'acide perbenzoïque. En opérant sur 3 cm³ d'aldéhyde la cristallisation est trop rapide, j'ai donc employé non plus 3 mais 5 cm³ d'aldéhyde (fig. 10).

1° *Expérience Courbe I.* — 5 cm³ d'aldéhyde additionnés de 0,5 gr. d'acide perbenzoïque à 30 % en tube de pyrex éclairé par la lampe de 1 000 watts, 450 agitations /minute.

2° *Expérience Courbe II.* — La mesure est arrêtée, le vide fait dans l'appareil, l'acide perbenzoïque détruit par la chaleur. Après refroidissement, la vitesse d'oxydation est à nouveau mesurée.

Puisque la vitesse maxima d'oxydation est sensiblement normale dans la deuxième mesure, c'est que l'acide perbenzoïque utilisé n'a pas apporté d'impureté antioxygène ; par suite, l'abaissement de vitesse constaté au début de la 1^{re} oxydation n'est dû qu'à l'acide perbenzoïque.

CONCLUSIONS : La décroissance rapide du taux d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est dû à des traces de stilbène et surtout à la persistance dans la solution de l'acide perbenzoïque formé dans l'autoxydation.

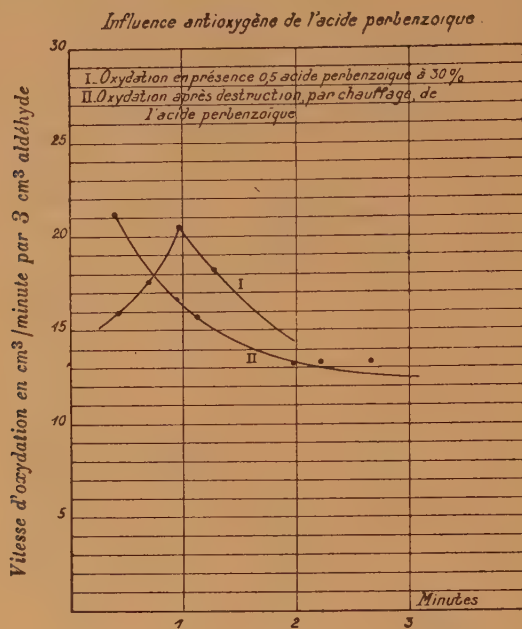


Fig 10

Effet postphotochimique. — L'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque présente un faible effet postphotochimique que j'ai mis en évidence de la façon suivante : la benzaldéhyde est agitée quelques instants à la lumière d'une lampe de 1 000 watts, dès que l'oxydation est déclenchée on arrête brusquement l'éclairage sans cesser d'agiter. L'aldéhyde continue à s'oxyder à l'obscurité ; la vitesse ne s'annule pas immédiatement mais décroît lentement (fig. 11).

Cet effet postphotochimique a évidemment son origine dans les chaînes de réaction dues à l'oxydation elle-même et à la réduction de l'acide perbenzoïque.

La vie moyenne des molécules activées directement par photons est très courte, mais celle des molécules activées par chaîne, pendant l'oxydation, est relativement longue : la chaîne de réaction ne s'arrête pas instantanément, des molécules ainsi activées s'oxydent encore pendant un certain temps en excitant à leur tour quelques molécules voisines.

BÄCKSTRÖM ⁽⁵⁾ a montré d'autre part que la réduction de l'acide perbenzoïque est également une réaction par chaîne qui entraîne aussi l'activation des molécules d'aldéhyde. A l'obscurité, l'acide perbenzoïque continue à se détruire lentement en excitant des molécules qui peuvent s'oxyder à leur tour. Cependant les chaînes, qui se forment alors, sont relativement courtes et doivent intervenir beaucoup moins que celles qu'engendre l'oxydation de l'aldéhyde. On conçoit

isément que la combinaison de ces deux sortes de chaînes puisse produire un effet plus important : les molécules d'aldéhyde mobilisées par réduction du peracide engendrent des chaînes qui prolongent assez longtemps l'oxydation à l'obscurité.

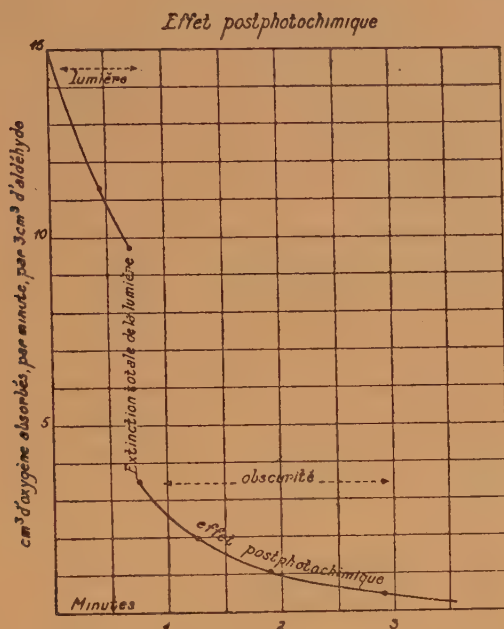


Fig 41

Sensibilisation photochimique. — En ajoutant à l'aldéhyde des matières colorées convenables, il est possible d'augmenter l'énergie lumineuse absorbée activant l'aldéhyde. On devrait donc constater, dans certains cas favorables, une accélération de la vitesse d'oxydation par sensibilisation photochimique.

Malheureusement les colorants utilisables possèdent tous des groupements fonctionnels (aminés, phénols, sulfoniques) qui en font d'excellents antioxygènes ; les sels de soude correspondants, moins antioxygènes, sont extrêmement peu solubles dans l'aldéhyde et ne peuvent être employés.

Bien que j'ai essayé un assez grand nombre de colorants, je n'ai pu observer de sensibilisation photochimique ; mais cela serait peut-être possible avec des matières colorantes telles que la violanthrone ou le bleu foncé d'indanthrène BO, qui ne contiennent que des groupements quinoniques. Ces substances doivent être solubles dans l'aldéhyde et ne possèdent sans doute pas de propriétés antioxygènes très accentuées.

BÄCKSTRÖM ⁽⁹⁾ a observé ce phénomène de sensibilisation photochimique en additionnant l'aldéhyde benzoïque de diacétyle et surtout de benzile.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE DILUÉE DANS UN SOLVANT

Toutes choses égales, l'aldéhyde benzoïque, diluée dans un solvant, s'oxyde beaucoup moins vite que l'aldéhyde pure. Ce fait est déjà fort intéressant de lui-même, mais il s'introduit aussi dans l'étude des substances à propriétés antioxygènes faibles : ce qui m'a obligé à étudier rapidement cette question.

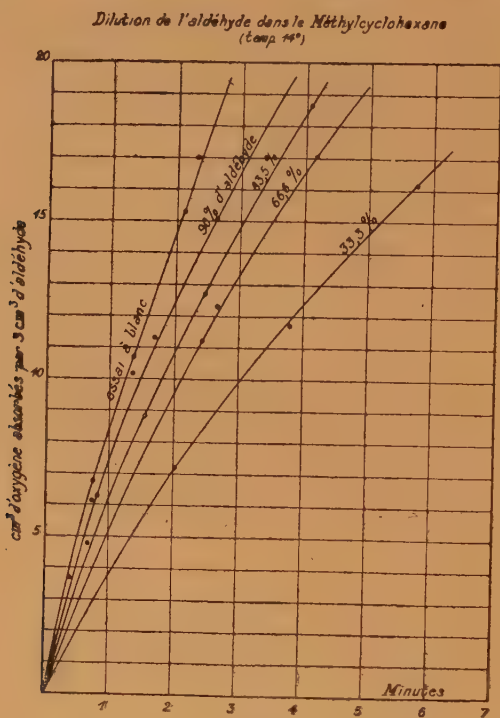


Fig. 12

Il serait désirable de n'utiliser, dans ce travail, que des solvants sans action antioxygène et à tension de vapeur aussi basse que possible : seuls les carbures et les éthers oxydés sont susceptibles de remplir ces conditions.

Or, on ne peut employer :

— les premiers termes de ces deux séries, dont la tension de vapeur est trop élevée ;

— les carbures supérieurs qui dissolvent mal la benzaldéhyde, et qu'il est d'ailleurs difficile de préparer à l'état pur ;

— les éthers oxydés supérieurs dont la préparation est malaisée.

Je me suis donc adressé à des carbures saturés en C⁶ et C⁷ qui répondent très sensiblement aux conditions requises ; en particulier au méthylcyclohexane dont la tension de vapeur est assez faible et les propriétés antioxygènes sensiblement inexistantes.

Méthode expérimentale. — Dans le tube à réaction, plein d'oxygène pur et relié à la burette, on introduit la quantité nécessaire de méthylcyclohexane (augmentée de 2 gouttes : quantité suffisante pour saturer l'atmosphère d'oxygène). Le tube à réaction, amené à l'équilibre de température, est agité violemment pour saturer de carbure l'atmosphère gazeuse. On introduit alors, à l'obscurité, un volume d'aldéhyde suffisant pour amener à 3 cm³ le volume total du liquide et l'on opère ensuite comme il a été déjà indiqué.

La figure 12 met en évidence les résultats obtenus, rapportés à 3 cm³ par un simple calcul de proportionnalité parfaitement justifié, puisque l'oxydation est proportionnelle à la masse, dans les conditions adoptées.

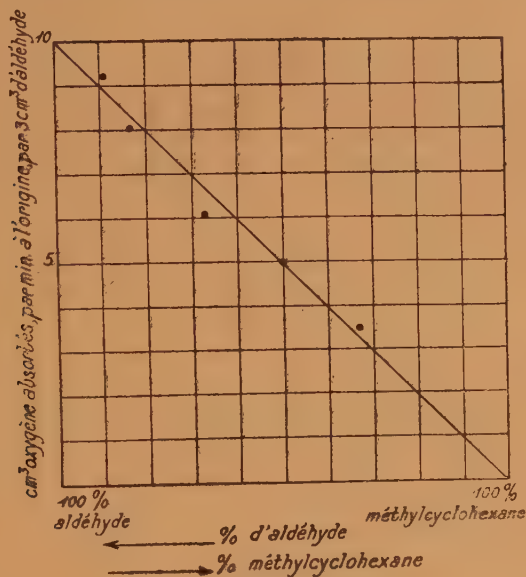


Fig. 13

Pour reconnaître l'effet de la dilution sur l'oxydabilité de l'aldéhyde portons en abscisse le pourcentage d'aldéhyde et de cyclohexane contenu dans un mélange, et en ordonnées la vitesse d'oxydation à l'origine (fig. 13).

La courbe obtenue est sensiblement droite.

La vitesse d'oxydation d'une même masse d'aldéhyde est donc proportionnelle à sa concentration.

CHAPITRE III

ACTION DES CATALYSEURS

Les sels de manganèse, cobalt, nickel, fer, argent, cuivre, employés même en petite quantité, activent énormément l'autoxydation de l'aldéhyde à l'obscurité. Les plus actifs sont ceux de manganèse, puis viennent ceux de cobalt, qui le sont sensiblement moins.

Les vitesses d'oxydation obtenues avec les sels de cobalt varient de 3 à 80 cm³/minute environ, quand la concentration en sel passe de $1,7 \cdot 10^{-6}$ à 0,033. N'étant ni trop grandes ni trop petites, elles sont assez faciles à mesurer avec le dispositif que j'ai adopté, ce qui n'est pas le cas des autres sels. J'ai donc expérimenté d'abord sur les sels de cobalt.

L'emploi de sels divers a montré immédiatement que l'anion n'est pas sans influence. Des quantités équivalentes de sulfate et de chlorure de cobalt anhydres fournissent des accélérations nettement différentes, toutes questions de solubilité mises à part (car le sulfate est beaucoup moins soluble dans l'aldéhyde que le chlorure). Il semble que ces écarts soient dus à l'anion SO_4 , qui est légèrement antioxygène.

Pour éviter ces différences, il convenait donc de s'adresser à des sels facilement solubles dans l'aldéhyde et dont l'anion n'exerçât pas d'influence sur l'autoxydation ; les benzoates remplissent parfaitement ces conditions, puisque j'ai montré précédemment que l'acide benzoïque ne modifie pas l'allure de l'autoxydation à la lumière.

J'ai donc préparé une série de benzoates métalliques. Bien que l'on ait utilisé maintes fois ces substances, la littérature chimique est extrêmement pauvre en renseignements ; je n'ai trouvé quelques indications, pas toujours très exactes et précises, que dans le FRÉMY (21). Je décrirais donc ici comment je les ai obtenus et purifiés, ce qui est important, car toute trace de manganèse, par exemple, fausse complètement les résultats.

I. — BENZOATES PRÉPARÉS PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION

1° **Benzoates basiques.** — Les chlorures ou sulfates de nickel et cobalt, en solutions concentrées, fournissent avec une quantité équivalente de solution con-

centrée de benzoate de soude, des précipités vert et rose qui sont complètement insolubles dans l'eau, même bouillante : ce qui prouve que ce ne sont pas des benzoates neutres, puisque ceux-ci sont solubles dans l'eau.

Ces précipités ont été essorés et lavés plusieurs fois à l'eau bouillante, puis séchés à l'étuve à 100°. Ce ne sont pas autre chose que des benzoates basiques de cobalt et de nickel contenant une petite quantité de ces oxydes.

En effet :

On n'y trouve pas d'autres éléments que ceux contenus dans un benzoate ; Leur insolubilité dans l'eau exclue la possibilité que ce soient des mélanges de benzoates et d'oxydes ;

Le dosage du métal par calcination à l'état d'oxyde correspond bien à l'hypothèse précédente.

Benzoate basique de cobalt. — 0,509 gr. donnent par calcination 0,2 gr. de CoO , ce qui correspond à 31 % de cobalt.

Calculé pour $(\text{C}^6\text{H}^5\text{COO})\text{CoOH}$: 30 % de cobalt.

Benzoate basique de nickel. — 0,521 gr. donnent 0,203 d'oxyde de nickel soit 30,6 % Ni.

Calculé pour $(\text{C}^6\text{H}^5\text{COO})\text{NiOH}$: 29,8 % de nickel.

Malheureusement, l'insolubilité de ces dérivés ne permet pas de les préparer à l'état pur. Je n'ai trouvé aucune indication permettant de penser qu'ils aient été déjà préparés.

Le benzoate basique de Cobalt est bleu à l'état parfaitement sec (il faut le conserver dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique) ; en présence de traces d'humidité, dans l'atmosphère par exemple, il devient immédiatement rose, et reprend sa couleur bleue par séjour de quelques heures en dessiccateur. D'autres sels de cobalt présentent évidemment cette propriété, mais celui-ci est particulièrement sensible aux traces de vapeur d'eau.

2° Benzoates neutres. — Les sels basiques ne sont pas très solubles dans l'aldéhyde, c'est pourquoi j'ai préparé les sels neutres correspondants.

Pour cela, j'ai mélangé des volumes égaux de solutions titrées équimoléculaires de sulfate de nickel ou de cobalt et de benzoate de baryum pur. Ce dernier s'obtient lui-même en dissolvant un léger excès d'acide benzoïque (qu'il est avantageux de mettre en solution alcoolique) dans une solution titrée de baryte. Le sulfate de baryum s'élimine ainsi quantitativement et il ne reste plus en solution ni ions SO_4 , ni ions Ba.

La solution filtrée, puis évaporée lentement à l'air, donne de beaux cristaux d'un mauve sale (cobalt), ou vert clair (nickel) qui s'obtiennent parfaitement purs après une nouvelle cristallisation dans l'eau. Par séchage à 100° à l'étuve, le sel de cobalt prend une superbe teinte lavande, celui de nickel reste vert.

Les sels ainsi obtenus sont bien des benzoates neutres, comme le démontrent les analyses suivantes (calcination du benzoate).

Benzoate de Cobalt. — 0,5585 gr. donnent 0,137 gr. de CoO soit 19,3 % de cobalt ; calculé pour $(\text{C}^6\text{H}^5\text{COO})_2\text{Co}$: 19,6 %.

Benzoate de nickel. — 0,540 gr. donnent 0,135 gr. d'oxyde de nickel correspondant à 19,7 % Ni.

Calculé pour $(C^6H^5COO)^2 Ni$: 19,5 % de nickel.

Ces benzoates neutres ont été déjà obtenus par SESTINI ⁽²²⁾.

Les benzoates de manganèse, fer, cuivre, zinc, argent, plomb et aluminium ont été préparés par double décomposition entre des quantités équimoléculaires de chlorure ou de nitrate métallique purs et de benzoate de soude pur.

Le benzoate ferreux est passablement soluble dans l'eau et s'obtient avec de mauvais rendements ; il ne peut être purifié de façon sûre, car il s'oxyde très vite en sel ferrique.

Le benzoate ferrique est également très difficile à préparer exempt d'acide benzoïque ou d'oxyde de fer par suite de l'acidité des sels ferriques et de leur facile hydrolyse.

Ne pouvant les obtenir à l'état pur, j'ai renoncé à les utiliser, après avoir vérifié leurs propriétés catalytiques.

Les benzoates de manganèse, cuivre, zinc, argent et plomb sont un peu solubles dans l'eau ; il a été possible de les recristalliser dans l'eau bouillante, et de les obtenir en petits cristaux bien purs.

Par contre, le sel d'aluminium est entièrement insoluble dans l'eau, qu'on l'obtienne par double précipitation du sulfate d'alumine par le benzoate de baryum ou du sulfate d'alumine par le benzoate de soude. Il est donc avantageux pour l'avoir plus pur de partir d'un alun.

D'après FRÉMY ⁽²¹⁾ ce serait un benzoate basique, très soluble dans l'eau, qui se formerait dans ces conditions.

Nous venons de voir qu'il n'en est rien. Après avoir bien lavé le précipité de benzoate d'alumine à l'eau bouillante et séché à l'étuve le produit obtenu, j'y ai dosé l'alumine par calcination.

1,5984 gr. donnent 0,2449 gr. d'alumine correspondant à 8,1 % Al.

Calculé pour $(C^6H^5COO)^3 Al$: 6,92 % aluminium.

Le produit obtenu n'est pas pur ; c'est très probablement un benzoate neutre retenant : de petites quantités d'alumine provenant de l'hydrolyse du sel d'aluminium pendant la double décomposition, ou peut-être de benzoate basique résultant de l'hydrolyse du benzoate neutre.

Son insolubilité n'a malheureusement pas permis de le purifier, ce qui est bien fâcheux, car une analyse spectroscopique a montré qu'il contenait des traces de manganèse.

II. — BENZOATES PRÉPARÉS DIRECTEMENT A PARTIR DE L'OXYDE ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE

C'est le cas du benzoate de baryum dont j'ai précédemment parlé.

Le benzoate de cobalt peut également se préparer ainsi, en dissolvant l'hydrate de cobalt pur dans l'eau saturée d'acide benzoïque, mais ceci est beaucoup moins commode que la double précipitation.

Enfin, j'ai préparé de cette façon le benzoate de magnésie en mettant directement en présence, dans l'eau bouillante, de la magnésie pure et de l'acide benzoïque pur. La solution, filtrée puis évaporée à la température ordinaire, donne de belles houppes qu'une nouvelle cristallisation, dans l'eau, fournit à l'état pur. C'est du benzoate neutre de magnésie.

Étude de l'oxydation en présence de ces divers catalyseurs. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE : Dans le tube à réaction parfaitement séché et rempli de gaz carbonique pur et sec, on introduisait rapidement par le haut — ou par la tubulure latérale (dans le cas du tube de quartz) — le catalyseur parfaitement sec, broyé et pesé.

Il était parfois indispensable d'employer des quantités de catalyseur impossibles à peser directement ; j'en dissolvais alors, à l'obscurité, une quantité mesurable dans un volume de benzaldéhyde suffisant pour qu'une fraction de ce liquide, facile à prélever, correspondit à la quantité de catalyseur nécessaire.

Dans le cas du manganèse, par exemple, il fallait utiliser des dilutions considérables ; pour éviter de perdre inutilement d'importantes quantités d'aldéhyde, je préparais une première solution, dont une fraction, ajoutée à un volume connu de benzaldéhyde, permettait d'obtenir aisément la concentration désirée.

Les prélèvements nécessaires étaient faits avec une pipette divisée en $1/10^e$ de cm^3 , dont une goutte correspondait à $1/52^e$ de cm^3 .

La solution de catalyseur était versée directement dans le tube et additionnée ultérieurement d'un volume d'aldéhyde égal à la différence entre 3 cm^3 et le volume de catalyseur utilisé, de façon à opérer constamment sur le même volume de 3 cm^3 .

Le tube, plein de gaz carbonique et contenant le catalyseur, était relié au serpentín de cuivre, le gaz carbonique évacué en faisant le vide dans l'appareil, que l'on remplissait d'oxygène. L'agitation et la mesure des volumes commençaient aussitôt, bien entendu dans une obscurité complète de façon à éviter toute action de la lumière, surtout dans le cas de faibles doses de catalyseur. Les lectures de volumes se faisaient avec une petite lampe rouge de faible intensité, pendant qu'un aide notait les temps.

Les benzoates de magnésium, zinc, plomb et bismuth n'ont exercé aucune action catalytique.

Ceux de manganèse, cobalt, nickel et fer sont au contraire très actifs.

Ceux d'argent et de cuivre le sont un peu.

Celui d'aluminium est très peu soluble dans l'aldéhyde, il a donné cependant une catalyse faible, mais très nette, due aux traces de manganèse absorbées ; le produit pur est sans action.

Je n'ai pas fait de mesures quantitatives sur les sels de fer que l'on ne peut obtenir vraiment purs, ni sur les sels basiques de cobalt et de nickel qui sont très peu solubles dans l'aldéhyde ; j'ai dû limiter ces mesures aux sels de manganèse, cobalt, nickel, argent et cuivre.

Action des benzoates d'argent et de cuivre. — Le benzoate d'argent est malheureusement très peu soluble dans l'aldéhyde, ce qui exclue la possibilité d'étu-

dier les modifications de son action catalytique en fonction de sa concentration. Le benzoate de cuivre est plus soluble, mais il n'a que des propriétés catalytiques assez faibles, même à des doses élevées ; comme sa solubilité est limitée, on ne peut obtenir avec cet agent un champ suffisant de variation de la vitesse d'autoxydation.

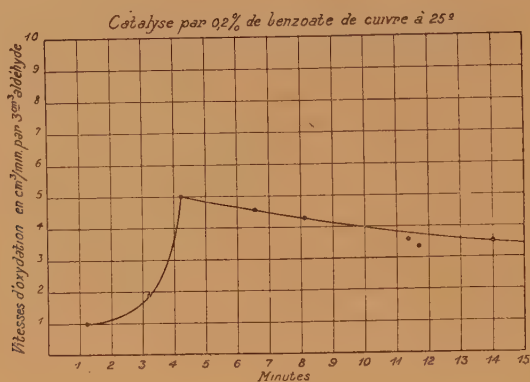


Fig. 14

Les mesures effectuées avec ces deux catalyseurs peu actifs, mettent cependant en évidence un phénomène intéressant : l'existence très nette d'une période d'induction, pendant laquelle la vitesse s'accroît très rapidement, jusqu'à un maximum. Elle décroît ensuite, très lentement, sous l'influence antioxygène de l'acide perbenzoïque formé qui subsiste même en présence du catalyseur, surtout si la concentration de ce dernier est assez faible.

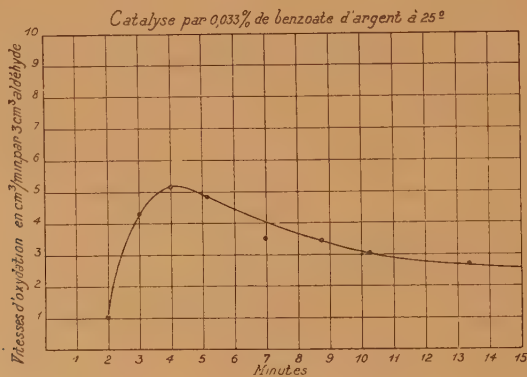


Fig. 15

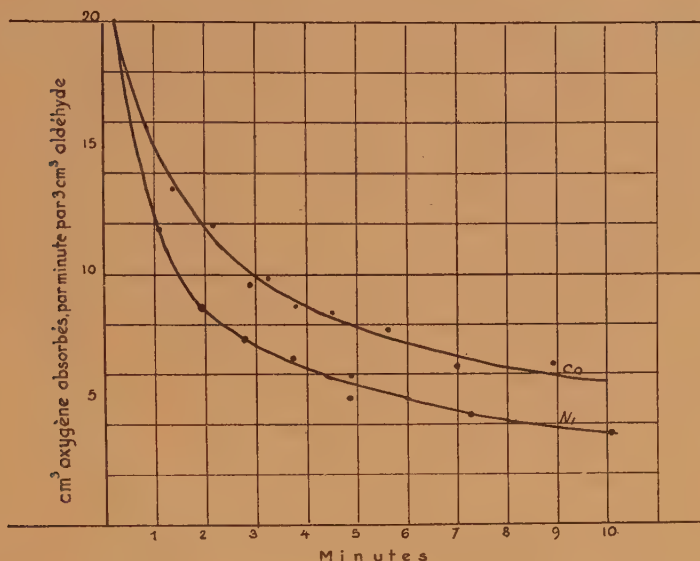
Dans le cas des sels d'argent et dans celui des sels de cuivre, les courbes ont des formes bien différentes surtout pendant la période d'induction.

2° Action des benzoates de cobalt, nickel, et manganèse. — Seuls les benzoates de manganèse et de cobalt sont assez solubles et assez actifs pour offrir un champ suffisant de variation de la vitesse d'autoxydation. Le sel de nickel

par contre, est assez peu soluble, et j'ai simplement comparé pour une concentration donnée, ses propriétés catalytiques à celles du sel de cobalt (fig. 16).

J'ai donc fait une étude complète du manganèse et surtout du cobalt qui s'y prête parfaitement.

Fig. 16



Les volumes absorbés en présence de benzoate de cobalt et de manganèse font l'objet des figure 17 (cobalt) et figure 18 (manganèse).

Pour étudier l'action catalytique de ces sels il convient d'utiliser les vitesses d'oxydation à l'origine, c'est-à-dire à l'instant où débute l'oxydation. Ceci a l'avantage d'éliminer l'action antioxygène de l'acide perbenzoïque formé ultérieurement. Les figures 19 et 19' donnent les vitesses au départ, en fonction de la concentration % du catalyseur ou de son logarithme.

Avec ces métaux, la période d'induction n'est plus apparente ; elle doit exister probablement, mais sa durée doit être faible ; autrement dit l'accroissement de vitesse, à l'origine, doit être tellement rapide, qu'il est impossible à constater dans les conditions expérimentales choisies. Il pourrait être observé, sans doute, avec un dispositif d'enregistrement automatique.

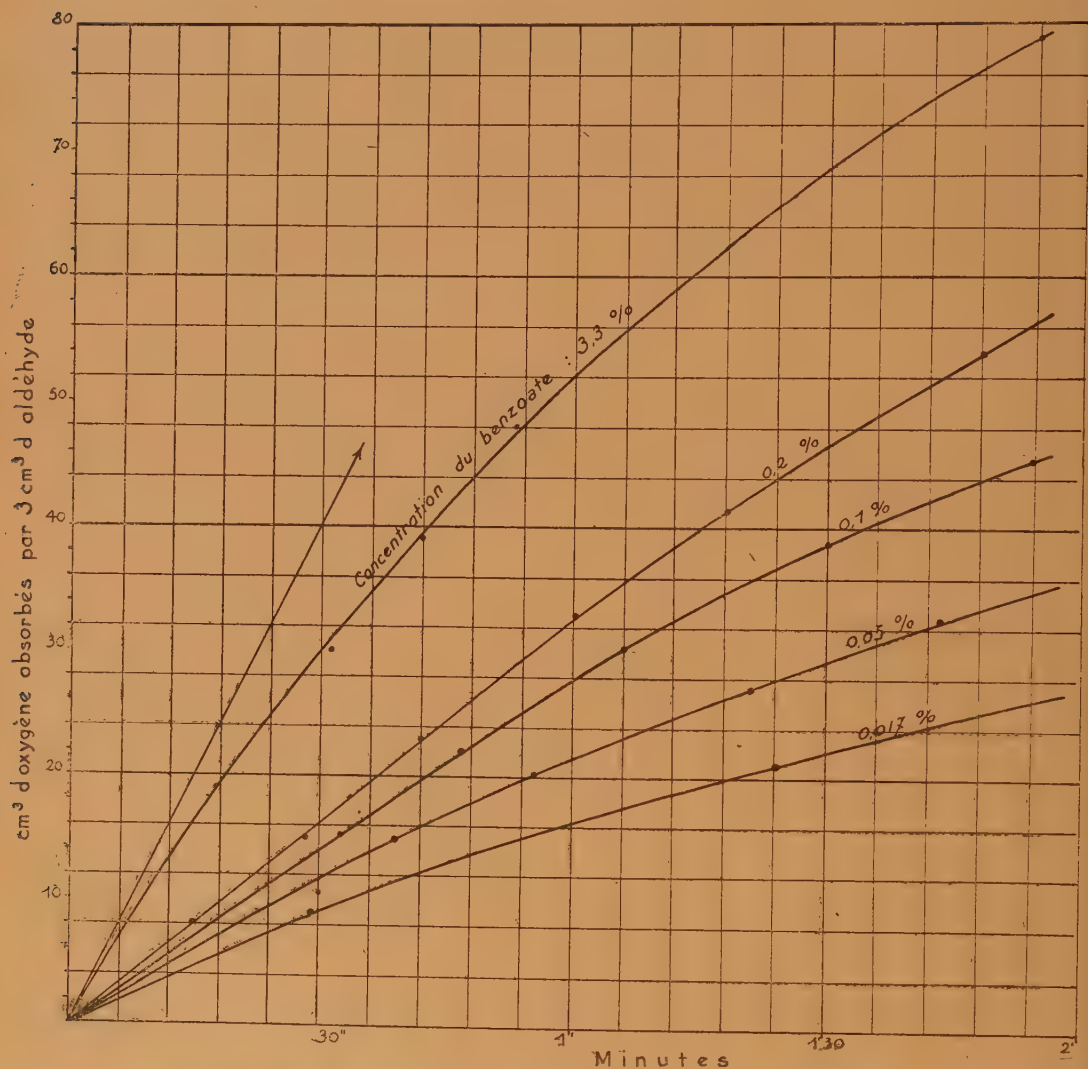
Lorsque le catalyseur est employé en grande quantité, la vitesse reste presque constante pendant les premiers instants de l'oxydation, puis décroît brusquement.

Pour les concentrations plus faibles du catalyseur la vitesse décroît régulièrement depuis l'origine, et la courbe, qui lui correspond, rappelle de très près celle que l'on obtient dans l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque pure à la lumière (fig. 16). Autrement dit, l'acide perbenzoïque doit être un facteur important de la baisse de vitesse.

En dosant l'acide perbenzoïque restant dans l'aldéhyde en fin d'oxydation (dosage iodométrique), on constate :

Fig. 17

- Catalyse par le benzoate neutre de cobalt -

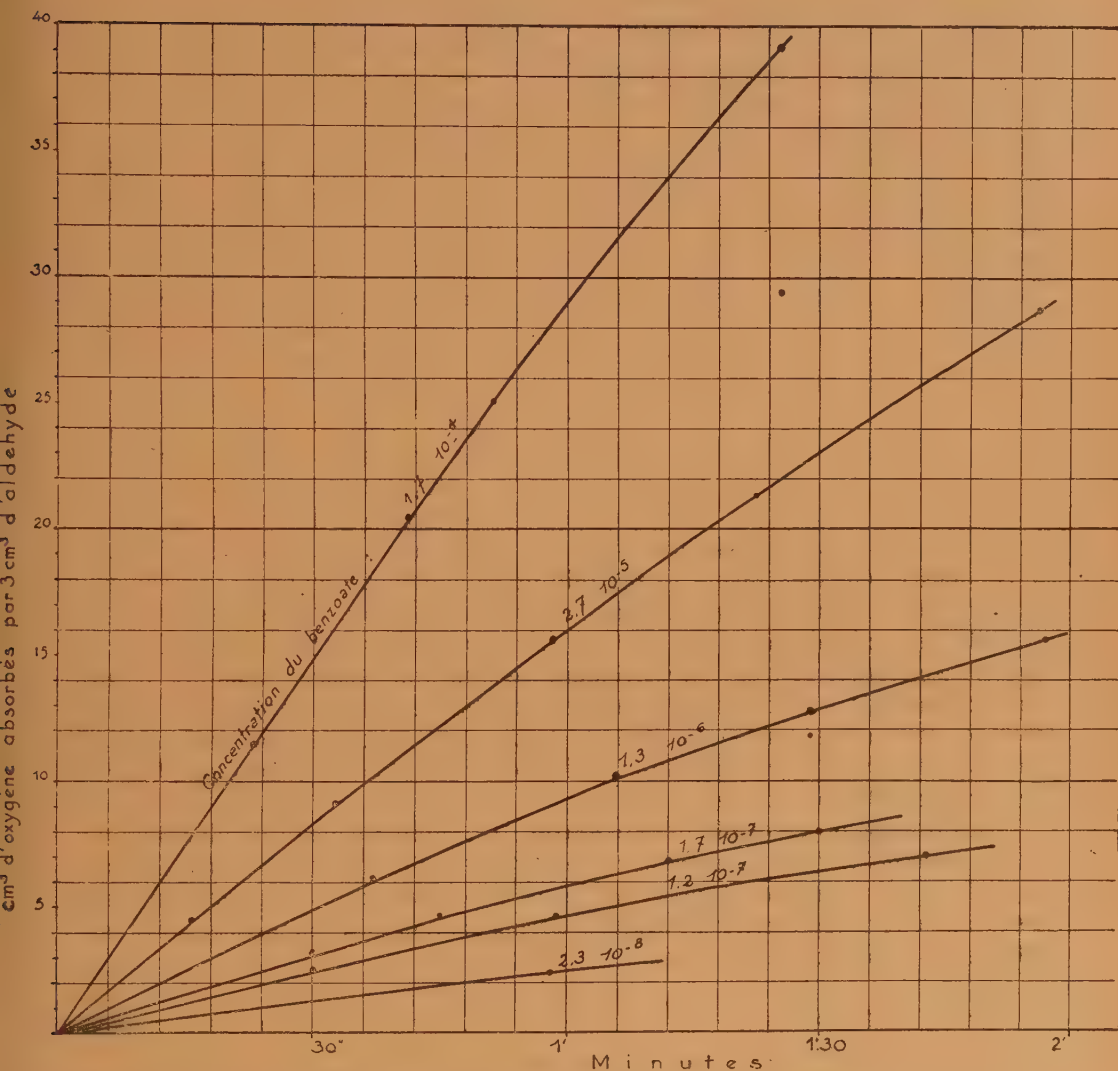


Que les solutions de petites quantités de catalyseur dans l'aldéhyde contiennent des masses d'acide perbenzoïque analogues à celles que donne l'oxydation de l'aldéhyde pure (la quantité d'hyposulfite N nécessaire pour réduire l'iode libéré varie de 10 à 20 cm³ selon les conditions).

En présence de fortes doses de catalyseur, il ne reste plus que des traces d'acide perbenzoïque : sa réduction est donc accélérée par le catalyseur.

Fig. 18

Catalyse par le benzoate neutre de manganèse



Le mécanisme de cette action est aisé à comprendre dès que l'on a fait les expériences suivantes :

Le benzoate de cobalt anhydre est un sel violet indigo, qui donne une solution

de même teinte dans les solvants anhydres et une solution rose dans les solvants contenant des traces d'eau comme l'alcool ordinaire.

Ses solutions dans les solvants usuels (alcool, éther, etc.) ne sont pas peroxydables par agitation avec l'oxygène : la solution reste rose ou indigo.

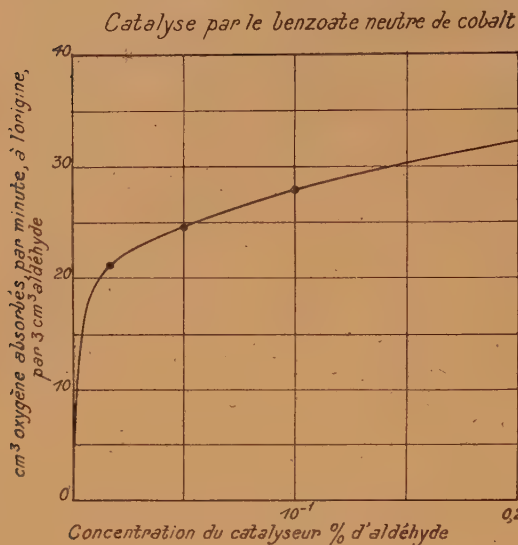


Fig. 19

Mais, si l'on ajoute à ces solutions un peu d'une solution étherée d'acide perbenzoïque, la teinte rose ou indigo disparaît immédiatement, complètement, et fait place à une teinte verte foncée : le sel cobalteux violet a donné un sel cobaltique vert.

On observe le même phénomène avec la benzaldéhyde : celle-ci, lorsqu'elle est pure et sous une atmosphère d'azote, dissout le sel de cobalt à l'état cobalteux, comme le prouve la teinte indigo de la solution.

Par agitation avec de l'oxygène, il se forme de l'acide perbenzoïque qui transforme immédiatement le sel cobalteux en cobaltique; il est probable que

celui-ci est, à son tour, capable d'oxyder l'aldéhyde, qui le réduira à l'état de sel cobalteux. Ce mécanisme se produisant rapidement, surtout en présence de beaucoup de catalyseur, entraîne une disparition rapide de l'acide perbenzoïque.

S'il n'en existait plus en solution la vitesse d'autoxydation serait sensiblement constante, et c'est effectivement ce que l'on observe pendant les premiers instants de l'oxydation, en présence de beaucoup de catalyseur ; mais le peracide s'accumule peu à peu dans la liqueur, la concentration de l'aldéhyde varie, sa viscosité s'accroît par suite de la formation d'acide benzoïque, en sorte que la vitesse décroît un peu.

En présence de benzoate de nickel (fig. 16), moins facile à oxyder, l'oxydation se poursuit à l'origine avec la même vitesse qu'en présence de cobalt, mais on observe un abaissement plus rapide de la vitesse, dû très probablement à une destruction plus lente de l'acide perbenzoïque, qui manifeste alors plus fortement son action antioxygène.

Action catalytique de ces sels. — Cette action catalytique ne peut provenir uniquement de la disparition plus ou moins brusque du peracide, puisque l'accélération se manifeste dès le début de la réaction.

Elle ne peut être due à la peroxydation du sel catalyseur par l'atmosphère d'oxygène, puisque celle-ci est incapable d'oxyder des solutions de sels de cobalt ou de manganèse dans d'autres solvants que l'aldéhyde.

Voici donc le seul mécanisme que l'on puisse admettre : l'oxydation primaire de l'aldéhyde fournit de l'acide perbenzoïque qui oxyde le catalyseur ; le persel formé, plus instable que le peracide, oxyde l'aldéhyde plus rapidement que ce dernier, dont la disparition est alors accélérée, comme nous l'avons vu plus haut.

Si ce processus est exact, comment l'oxydation primaire de l'aldéhyde devient-elle possible à l'obscurité ?

Si l'on examine la courbe représentant la vitesse d'autoxydation en fonction de la masse de catalyseur employé, on constate immédiatement que ces deux quantités ne sont pas proportionnelles : l'efficacité du sel décroît beaucoup quand sa concentration augmente, il ne doit intervenir dans la catalyse qu'une fraction des molécules dissoutes. Ceci suggère immédiatement que les ions du sel dissous pourraient jouer un rôle dans ce phénomène en amenant un certain nombre de molécules inertes dans un état où elles deviennent autoxydables. Les anions ne sauraient intervenir, puisque l'acide benzoïque est presque sans influence sur l'oxydation.

Cette courbe de la figure 19 ressemble d'ailleurs beaucoup à celles qui représentent la conductibilité d'une solution saline en fonction de la concentration.

Relation entre l'oxydation et l'ionisation. — Les théories modernes des électrolytes considèrent que les changements de la conductibilité avec la dilution proviennent à la fois de la dissociation en ions et des variations des forces de frottement qui existent entre l'ion et le solvant. Ce dernier effet joue un rôle particulièrement important dans le cas des solutions aqueuses des électrolytes forts dont on admet la dissociation totale à toute dilution.

Mais les benzoates de cobalt et de manganèse sont certainement des électrolytes faibles ; en effet la concavité de la courbe, représentant leur conductibilité moléculaire en fonction du logarithme de la dilution, est positive comme celles des courbes de tous les électrolytes faibles.

WALDEN⁽²³⁾ qui a étudié un grand nombre d'électrolytes de toutes sortes, en solution dans des solvants organiques divers, a conclu de ses recherches qu'il

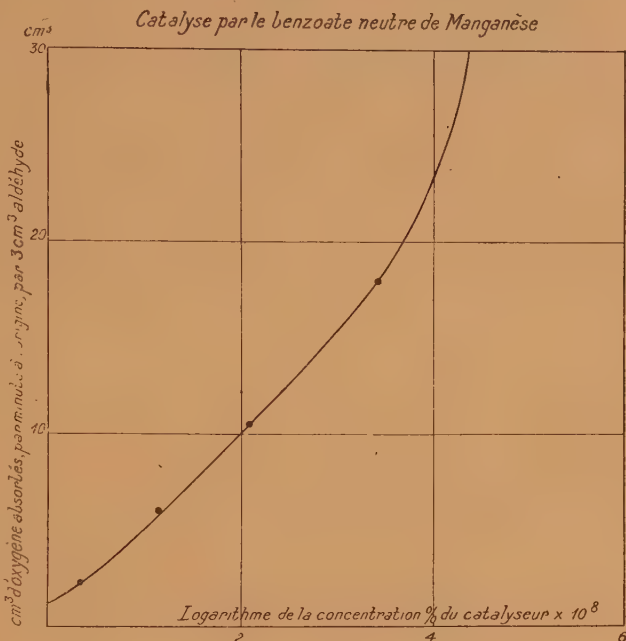


Fig. 19'

existe réellement, tout au moins en solution assez diluée, un degré de dissociation fixé plutôt par la constante diélectrique du solvant (constante diélectrique de l'aldéhyde benzoïque $\varepsilon = 16,9$) que par la nature du sel dissous.

WALDEN a établi que, pour les dilutions supérieures au volume $\left(\frac{270}{\varepsilon}\right)^3$, la courbe de conductibilité équivalente en fonction de l'inverse de la racine carrée de la dilution $\lambda = F\left(\frac{1}{\sqrt{v}}\right)$ est une droite : ce que j'ai effectivement constaté dans le cas des benzoates de cobalt et de manganèse. Cela permet d'obtenir commodément la conductibilité spécifique des solutions très diluées, chose assez difficile à mesurer directement.

A condition de ne pas étudier des solutions de benzoates trop concentrées nous pourrions admettre, comme cet auteur l'indique, que le coefficient de dissociation peut être calculé par la formule classique $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ou ce qui revient au même que le nombre d'ions dissous est proportionnel à la conductibilité de la solution.

Or, cette conductibilité est une fonction simple de la dilution de l'électrolyte.

En effet, dans le cas d'électrolytes faibles, comme les benzoates, employés en solutions moyennement concentrées, la loi de dilution d'OSTWALD

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \text{Constante} = K$$

α , degré de première dissociation ;

V , volume de solution contenant une molécule dissoute

est sensiblement applicable.

Dans un domaine de concentrations moyennes ou α ne devient pas trop grand, et surtout ne varie pas trop, $1 - \alpha$ peut être considéré comme constant, donc

$$\alpha^2 = KV \quad \text{ou} \quad \alpha = K\sqrt{V}.$$

Or, le degré de dissociation

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{\chi V}{\lambda_\infty} = K'\chi V.$$

χ étant la conductibilité spécifique de la solution.

On en déduit

$$K\sqrt{V} = K'\chi V \quad \text{et} \quad \chi = \frac{K}{K'\sqrt{V}}.$$

Mais dans les conditions précédemment définies : m gr. d'aldéhyde dissous dans 3 cm³, V a la valeur

$$V = \frac{3Pm}{m}$$

Pm étant le poids moléculaire du catalyseur, soit 300 dans le cas des benzoates de manganèse et de cobalt, donc

$$V = \frac{900}{m} \quad \sqrt{V} = \frac{10\sqrt{3}}{\sqrt{m}} = \frac{K'''}{\sqrt{m}}.$$

Si l'oxydation de l'aldéhyde à l'obscurité est due à la présence des ions, la *vitesse d'autoxydation* doit être **proportionnelle à leur concentration**, ou, ce qui revient au même, à la **conductibilité**, donc :

$$\text{Vitesse d'oxydation} = K_1 \chi = \frac{KK_1}{K' \sqrt{V}} = \frac{KK_1}{K' K''} \sqrt{m} = k \sqrt{m}.$$

La vitesse d'oxydation doit être proportionnelle à la racine carrée de la masse de catalyseur utilisée.

C'est effectivement ce que l'on peut constater sur la figure 20 : pour les dilutions moyennes, de 0,016 à 3,3 %, la courbe, représentant la vitesse d'autoxydation en fonction de la racine carrée de la concentration % de catalyseur, est une droite, dans les limites, déjà indiquées, de la précision de ces mesures.

Toutefois la loi de dilution d'OSTWALD n'est pas rigoureuse, aussi convenait-il de vérifier expérimentalement la proportionnalité de la conductibilité spécifique et de la vitesse d'oxydation : c'est ce que j'ai fait au chapitre suivant.

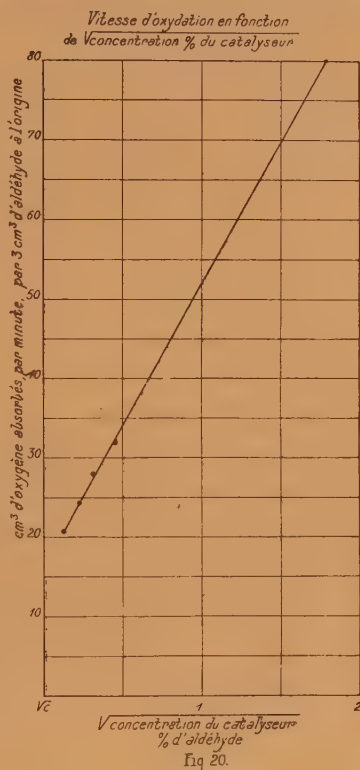
MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES SOLUTIONS DE BENZOATE DANS LA BENZALDÉHYDE

Des déterminations de ce genre ont été faites par de nombreux expérimentateurs dans le but de vérifier les lois de la dissociation des électrolytes en solution non aqueuse, en particulier par WALDEN ⁽²³⁾, qui a même étudié les solutions de sels dans l'aldéhyde benzoïque.

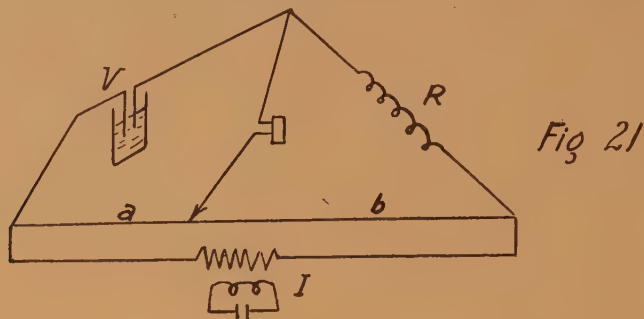
Il a déterminé, d'une part la conductibilité de l'aldéhyde pure $\chi_{25^\circ} = 1,6 \cdot 10^{-7}$, et d'autre part la conductibilité de solutions dans l'aldéhyde de perchlorure de fer et de bromure de cobalt. Il a constaté que la conductibilité moléculaire est constante jusqu'au volume de 400 litres, elle décroît ensuite un peu.

Le problème précédemment posé impliquait la mesure de la conductibilité à des dilutions bien plus élevées et du reste sur d'autres sels : des benzoates, la conductibilité doit être très différente. J'ai donc repris cette question.

Pour ces mesures, j'ai employé le dispositif utilisé par les précédents expérimentateurs : une petite bobine d'induction I à son aigu, bien net, débite son courant dans un pont de Kohlrausch contenant le fil α , b , constituant la résistance variable, la résistance étalon R et le vase à conductivité dont il faut mesurer la résistance. Entre α , b et les deux résistances est branché le téléphone.



La résistance étalon dont je disposais ne pouvait dépasser 11 000 ohms ; les conductibilités à mesurer étant très faibles, j'ai dû employer des cellules à très petites constantes pour que le rapport b/a garde une valeur acceptable : ce rapport a varié dans une même série de mesures de 0,05 à 0,4.



Il eût été certainement possible d'obtenir des déterminations plus précises en utilisant une résistance fixe de valeur plus élevée, de 100 à 500 000 ohms, par exemple.

Les recherches effectuées sur les solvants organiques ont montré⁽²⁴⁾ qu'il est avantageux, pour mesurer les conductivités des solutions diluées, d'utiliser des électrodes non platinées, qui absorbent beaucoup moins l'électrolyte et donnent des résultats plus constants. J'ai donc utilisé deux cellules à électrodes platinées et non platinées. Elles étaient constituées par deux lames de platine rondes ou carrées de 7 cm² de surface chacune, distantes d'environ 2 millimètres et placées horizontalement dans le vase à conductibilité.

Contrairement à ce que j'attendais, les électrodes de platine massif ne m'ont pas donné, aux dilutions employées, des résultats satisfaisants : les minima n'étaient pas nets et se déplaçaient très rapidement dès le début de la mesure, la résistance augmentait alors dans d'énormes proportions, indiquant une absorption considérable de l'électrolyte par les électrodes. Toute mesure était impossible. On pouvait évidemment ramener la conductibilité à sa valeur primitive par une agitation violente du liquide, mais ceci n'est pas favorable à l'exactitude des mesures.

Avec les électrodes de platine platiné, les minima étaient, par contre, parfaitement nets (au 1/2 millimètre) sans qu'il fût besoin d'intercaler un condensateur. La résistance variait peu et il était possible de la maintenir constante en agitant doucement le liquide de façon à renouveler l'électrolyte compris entre les électrodes ; celles-ci se saturent sans doute immédiatement d'électrolyte, et n'absorbent ensuite que peu, en sorte que la conductivité est presque aussitôt constante, et qu'une très légère agitation permet de la maintenir à sa valeur correcte.

En utilisant des quantités de liquide de 10 à 20 cm³, les résultats obtenus étaient identiques : que l'on opère avec une solution préparée directement par pesée, ou avec une solution obtenue par dilution d'une plus concentrée.

Pour éviter une consommation exagérée d'aldéhyde, je diluais la solution

de la façon suivante : j'en prélevais la moitié et j'ajoutais alors, au contenu du vase à conductivité, un égal volume d'aldéhyde pure.

La température était maintenue constante en plongeant la cellule dans un bain d'eau, à la température voulue.

La plus grande difficulté de ces mesures est l'extrême oxydabilité de la solution obtenue en dissolvant l'électrolyte dans l'aldéhyde, et cela d'autant plus qu'il est nécessaire d'agiter la solution pour maintenir la constance de la conductivité.

Cette propriété déjà très gênante dans le cas du cobalt rend très difficiles les mesures avec le manganèse.

Pour éviter cela le plus possible, je faisais passer un courant d'azote dans la cellule, non seulement pendant les mesures, mais aussi pendant les prélèvements. C'était suffisant pour le cobalt ; avec le manganèse il était impossible d'éviter une légère oxydation. Toute rentrée d'air, même minime, suffit à oxyder l'aldéhyde qui est extrêmement avide d'oxygène en présence de traces, même infimes, de manganèse.

Ceci explique que la conductibilité limite, observée par dilution, soit nettement plus élevée dans le cas du manganèse.

En additionnant de stilbène la solution aldéhydique, l'oxydation est entravée au moins en partie, et les résultats sont sensiblement meilleurs. Le stilbène lui-même ne modifie pas la conductibilité de la solution, tout au moins de façon appréciable.

J'ai déterminé plusieurs fois pendant ces mesures la constante de la cellule à conductivité au moyen d'une solution centinormale de chlorure de potassium pur, pour laquelle χ à 21° est égal à 0,001305.

Avec une telle solution et une résistance fixe de 30 ohms, le rapport $\frac{a}{b}$ est égal à $\frac{48,6}{51,4}$ d'où l'on déduit :

Constante de la cellule

$$\frac{l}{s} = \chi R = \frac{30 \times 48,6 \times 0,001305}{51,4}. \text{ Soit } 0,0372$$

Si l'on appelle R la résistance de la cellule contenant une solution de conductibilité, χ , a et b étant les fractions correspondantes du fil, r la résistance fixe,

$$R = r \times \frac{a}{b} \quad \text{donc} \quad \chi = \frac{0,0372 \times b}{ra}.$$

La conductibilité de la benzaldéhyde pure a été déterminée sur un échantillon qui venait d'être préparé avec toutes les précautions indispensables pour éviter son oxydation, car l'acide benzoïque augmente évidemment la conductibilité de l'aldéhyde :

Pour $r = 11\,000$ j'ai trouvé $a = 96,4$, donc

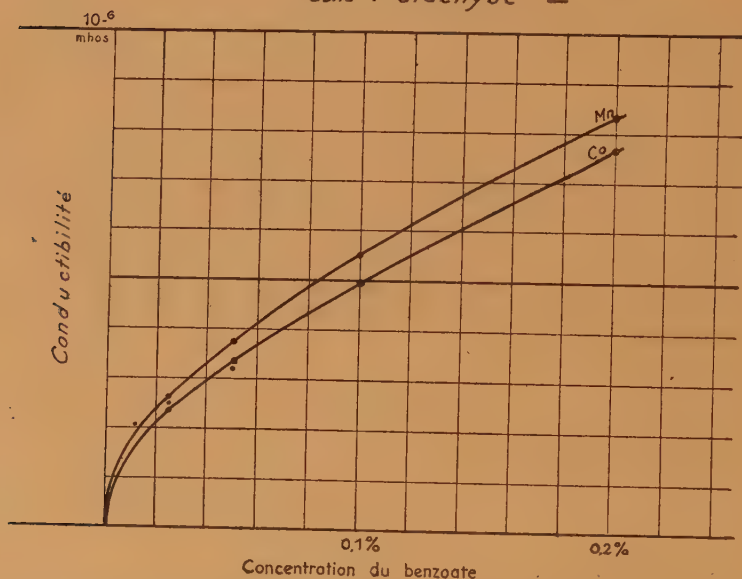
$$\chi = \frac{0,0372 \times 3,6}{11\,000 \times 96,4} = 1,26 \cdot 10^{-7}.$$

WALDEN, comme je l'ai indiqué précédemment, a trouvé $1,6 \cdot 10^{-7}$. Ces deux valeurs sont suffisamment concordantes. Les déterminations faites par d'autres auteurs sont toutes plus élevées, ce qu'il faut attribuer, sans aucun doute, à une purification insuffisante de l'aldéhyde, et en particulier à des traces d'acide benzoïque.

Conductibilité des solutions. — Elle a été déterminée sur une solution de 0,02 gr. de catalyseur dans 10 cm³ d'aldéhyde. Pour la préparer, on place d'abord la cellule dans un bain d'eau, où elle prend la température convenable, on y ajoute

Fig. 22

Conductibilité des solutions de benzoates
— dans l'aldéhyde —

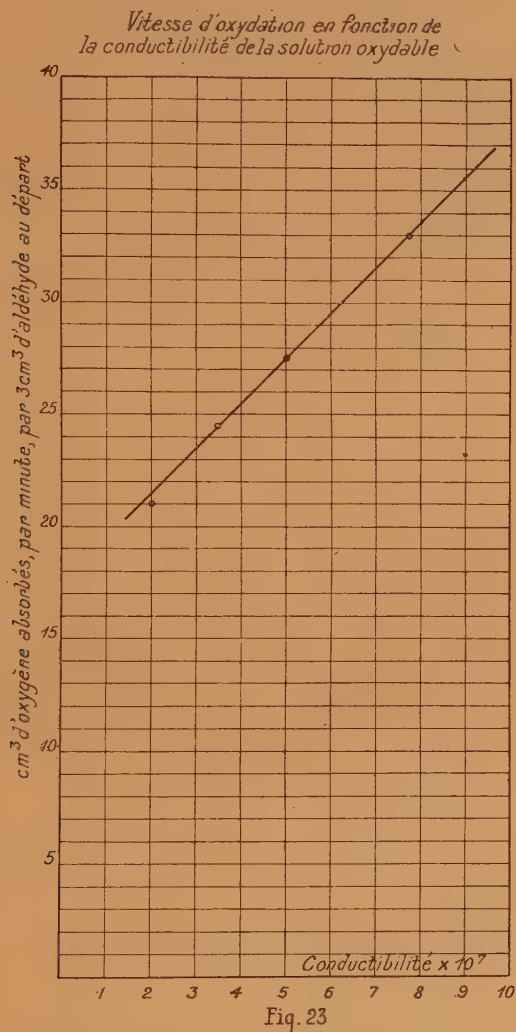


alors 0,02 gr. de catalyseur pulvérisé, bien sec et l'on fait passer dans l'appareil un courant d'azote que l'on maintient pendant toute la mesure. L'aldéhyde, ajoutée à la température convenable, dissout immédiatement le catalyseur par une légère agitation, qui amène la conductivité à la valeur normale. Toutes les opérations de dilution sont effectuées avec des pipettes bien sèches et bien propres dont on ne se sert qu'une fois pour éviter l'introduction accidentelle d'acide benzoïque. Le prélèvement de l'aldéhyde avait lieu à l'obscurité.

La précision de telles mesures est difficile à évaluer, mais elle doit être d'environ 5 % car c'est là l'écart que l'on constate entre deux séries de mesures correspondantes. Cette précision dépend essentiellement des traces d'acide benzoïque qui se forment presque inévitablement pendant les expériences. Je pense que les précautions adoptées ont suffi à éviter l'oxydation par les sels de cobalt,

mais en présence de manganèse l'aldéhyde a subi une légère oxydation, en sorte que les résultats obtenus doivent être un peu trop forts, l'écart doit être nettement supérieur à 5 %.

L'absorption par les électrodes intervient également en diminuant la conductibilité des solutions concentrées, et en augmentant celle des solutions diluées, puisqu'au cours de la dilution l'électrolyte absorbé se dissout à nouveau partiellement ; mais ce phénomène est peu important.



Il est très vraisemblable que l'accumulation de ces diverses causes doit augmenter aux grandes dilutions surtout les résultats obtenus.

Relation liant le pouvoir catalytique des sels et la conductibilité de leurs solutions. — Le procédé de comparaison le plus simple s'obtient évidemment en tra-

cant la courbe qui représente la vitesse d'oxydation au départ d'un volume donné d'aldéhyde (3 cm³ contenant m gr. de catalyseur) en fonction de la conductibilité (fig. 23).

C'est une droite dans les limites de concentration étudiées : 0,00016 à 0,033 (ou 1 à 200) dans le cas du cobalt.

Il est un peu plus compliqué mais tout aussi commode de tracer sur un même graphique, en fonction de l'inverse de la racine carrée de la dilution, d'une part la vitesse d'oxydation à l'origine, d'autre part la conductibilité. Ce sont également deux droites inclinées l'une par rapport à l'autre.

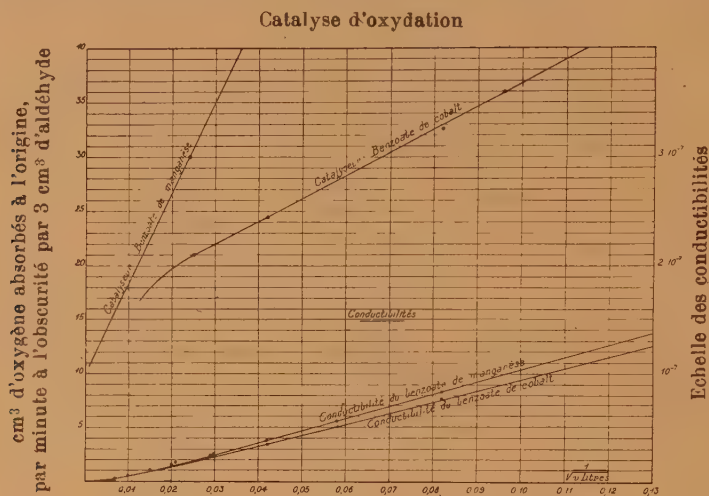


Fig 24.

Les conclusions sont les mêmes dans le cas du manganèse

La vitesse d'oxydation est donc proportionnelle au nombre de cations contenus dans la solution.

On peut faire cependant, à cette interprétation, l'objection suivante :

Pour les très faibles concentrations on retrouve, à condition de se limiter à des zones très étroites, la proportionnalité de la vitesse d'oxydation à la conductibilité, mais le coefficient de proportionnalité n'est pas constant, il augmente sans cesse et beaucoup quand la dilution augmente : ceci revient à dire qu'un ion peut entraîner l'oxydation d'un nombre sans cesse croissant de molécules d'aldéhyde que l'on peut, du reste, facilement calculer.

En effet, le nombre de molécules ainsi mobilisées par les cations est évidemment

$$\frac{\text{Vitesse d'oxydation en cm}^3}{22\,400} = \frac{V}{22\,400}$$

d'autre part, le nombre de cations en solution est égal au produit du coefficient de dissociation α par le nombre de molécules de benzoate utilisé $\frac{m}{\text{Poids moléculaire } M}$, or

$$\alpha \frac{m}{M} = \frac{m\lambda_v}{M\lambda_\infty} = \frac{m\chi V'}{M\lambda_\infty}$$

mais dans les conditions expérimentales choisies $V' = \frac{3M}{m}$ par suite.

$$\text{Nombre total de cations} = \frac{m\chi 3M}{M\lambda_{\infty} m}.$$

Le nombre K de molécules dont un cation entraînera l'oxydation, sera donc

$$K = \frac{V_{\infty}}{67200\chi}.$$

Concentration du catalyseur % d'aldéhyde	Conductibilité	Vitesse d'oxydation V	K
Cobalt $K = 12 \cdot 10^{-6} \frac{V}{\chi}$			
0,2	$7,7 \cdot 10^{-7}$	33	515
0,05	3,4	25	885
0,017	2	21	1260
0,0005	0,125	5	4800
0,00017	0,044	2,5	6800
Manganèse $K = 13 \cdot 10^{-6} \frac{V}{\chi}$			
0,017	$2,34 \cdot 10^{-7}$	30	1670
0,00013	0,039	11	3660
0,000015	0,005	6,5	17000
0,0000023	0,0007	1	18600

Dans ce tableau figurent des conductibilités χ pour de grandes dilutions ; elles ont été calculées au moyen de la formule d'extrapolation

$$\lambda_{\infty} - \lambda_v = \frac{b}{\sqrt{v}}$$

qui implique la connaissance de la valeur exacte de λ_0 à des dilutions déjà considérables. Ces valeurs limites de χ ne peuvent donc être connues de façon très précise, ce sont plutôt des ordres de grandeur.

Le nombre de molécules dont un ion entraîne l'oxydation, autrement dit la valeur de K, augmente constamment et ne devient constante qu'aux grandes dilutions.

Ceci est en réalité facile à expliquer ; le sel métallique, dont la présence est indispensable à l'oxydation de l'aldéhyde à l'obscurité, est également capable, dans les mêmes conditions, de diminuer la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde : c'est, si l'on veut, un antioxygène, comme il est facile de le montrer.

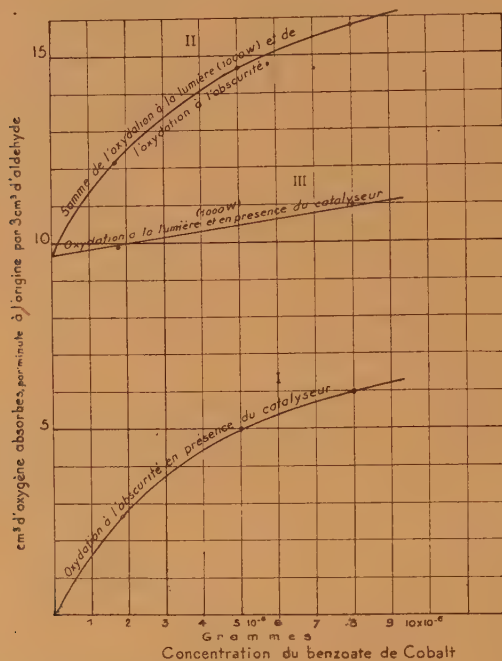
Dès lors, la variation des valeurs de K, que nous venons de constater, résulte de la superposition de ces deux effets de catalyse positive et négative ; le premier fournissant des chaînes de molécules oxydables que le deuxième raccourcit. Par dilution l'effet de catalyse positive d'un cation reste constant, tandis que la catalyse né-

gative décroît sensiblement en fonction exponentielle de la concentration ; ce dernier effet est donc négligeable aux grandes dilutions, ce qui explique que K devienne alors constant, après avoir augmenté dans des proportions considérables.

Effet antioxygène des ions métalliques. — Il est possible de le mettre en évidence en oxydant, à la lumière, de l'aldéhyde additionnée de sel métallique (courbe III, fig. 25) : la vitesse d'oxydation enregistrée n'est jamais la somme (courbe II, fig. 25) des vitesses obtenues séparément, à la lumière sans catalyseur, et avec catalyseur à l'obscurité (courbe I, fig. 25).

Fig. 25

Effet antioxygène des sels de Cobalt



En utilisant ces résultats il est possible de représenter, par une expression mathématique presque satisfaisante, la courbe d'oxydation en fonction de la conductibilité de la solution de sel métallique. Si l'on admet que l'action antioxygène soit due au cation (ce que les résultats, obtenus aux grandes dilutions, permettent de supposer) et suive la même loi $\left(\frac{1}{e^{Kc}}\right)$ que les effets antioxygènes que nous étudierons plus loin, la vitesse d'oxydation peut évidemment s'écrire :

$$\text{Vitesse d'oxydation} = \frac{k\chi}{e^{K\chi}}.$$

Dans le cas du cobalt les constantes de cette équation sont aisément calculables avec les nombres donnés précédemment et conduisent à la relation :

$$\text{Vitesse d'oxydation} = \frac{12,2 \cdot 10^7 \chi}{e^{0,15 \cdot 10^7 \chi}}$$

Les résultats donnés par cette formule sont à peu près d'accord avec ceux de l'expérience.

Concentration du catalyseur	Conductibilité	Vitesses	
		trouvées	calculées
0,002	$7,7 \cdot 10^{-7}$	32,5	34
0,001	5 "	28	29
0,0005	3,4 "	24,5	24,8
0,00035	2,9 "	23	22,5
0,0017	2 "	21	19

Il n'est pas possible de représenter toute la courbe d'oxydation par une équation de ce genre et cela se conçoit aisément, car l'hypothèse précédente doit être assez grossièrement approchée.

En catalysant l'oxydation de l'aldéhyde, non plus par des sels métalliques, mais par des solides pulvérisés (quartz, silice etc.) on constate également une action antioxygène du catalyseur.

En effet une aldéhyde, dont 5 cm³ absorbent par minute (au départ de l'oxydation) 17 cm³ d'oxygène à la lumière de la lampe de 1 000 watts et 5 cm³ à l'obscurité en présence de 0,5 gr. de silice, n'en absorbe pas 23 mais seulement 16 lorsqu'on l'oxyde à la même lumière avec addition de 0,5 de silice : l'effet antioxygène est donc encore bien net.

Interprétation des résultats. — L'action de la lumière sur l'aldéhyde fournit évidemment des molécules activées, c'est-à-dire possédant un supplément d'énergie qui les rend aptes à réagir sur les molécules d'oxygène.

Ce genre d'activation se présente assez fréquemment et l'on en comprend assez bien le mécanisme à l'heure actuelle ⁽³⁰⁾.

Le mode d'action des sels métalliques est plus malaisé à imaginer, mais l'on peut faire à ce sujet un certain nombre de remarques intéressantes :

Le catalyseur, qu'il soit un sel métallique ou un solide broyé, n'intervient évidemment pas en allongeant les chaînes de la réaction, puisqu'il se comporte à la lumière et à l'obscurité comme antioxygène ce qui revient à dire qu'il diminue la vie moyenne des molécules activées par chaîne.

Le catalyseur agit donc simplement en déclanchant l'oxydation, c'est-à-dire en fournissant, à un certain nombre de molécules d'aldéhyde, la possibilité de s'oxyder sans apport extérieur d'énergie. Ceci implique évidemment une modification considérable de la structure des molécules d'aldéhyde.

Puisque les sels métalliques agissent par les cations de leur dissociation, c'est-à-dire par l'intermédiaire de charges électriques, il paraît raisonnable d'ad-

mettre que les molécules d'aldéhyde mobilisées par le catalyseur appartiennent soit à la catégorie des ions complexes soit à celle des molécules polaires.

Un ion complexe formé par union du cation et d'une ou plusieurs molécules d'aldéhyde pourrait être d'oxydation plus facile que ces dernières.

Les molécules polaires sont, par définition même, d'oxydation facile ; il serait normal qu'il s'en forme au sein de la benzaldéhyde additionnée de catalyseur métallique, puisqu'elles apparaissent, dans d'autres cas, dès qu'il existe des molécules orientées à la surface des récipients. Ici la substance oxydable contient en dissolution des centres électrisés, l'agitation thermique doit intervenir efficacement dans la production de molécules polaires.

Dans ce dernier cas, l'action antioxygène de l'ion pourrait s'interpréter en admettant que la molécule polaire peut retourner à l'état normal par un processus exactement inverse de celui de sa formation.

Si les molécules oxydables ont la structure d'ions complexes, l'effet antioxygène du cation paraît plus difficile à interpréter, tout au moins sans faire appel à un mécanisme compliqué.

J'étudierai ultérieurement cette question, qui exige un appareillage dont je ne disposais pas.

CHAPITRE IV

COMPOSÉS ANTIOXYGÈNES ENVERS L'AUTOXYDATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

Je n'ai étudié, sauf un cas, les effets antioxygènes qu'en présence de molécules d'aldéhyde activées par des photons. J'ai utilisé l'appareil déjà décrit précédemment, dans les mêmes conditions ; l'éclairement nécessaire était produit par la lampe de 1 000 watts dont j'ai déjà parlé. La température et la vitesse d'agitation ont été maintenues constantes comme précédemment. De fréquents essais à blanc, sur l'aldéhyde pure, ont permis de vérifier, toutes choses égales, la constance de sa vitesse d'oxydation à la lumière : $15 \text{ cm}^3/\text{minute}$.

Les antioxygènes solides étaient pesés, puis introduits dans le tube à réaction avant de le fixer à sa place. Les composés liquides étaient prélevés avec une pipette de 1 cm^3 divisée en $1/10^e$, ce qui permettait d'introduire aisément dans le tube à réaction le volume de liquide nécessaire. Lorsqu'il fallait utiliser de très faibles doses de catalyseur, celui-ci était employé en solution relativement concentrée dans l'aldéhyde : il était ainsi facile d'en prélever la quantité convenable par une simple mesure de volume.

Dans le cas de composés faiblement antioxygènes, il était parfois indispensable d'employer de fortes quantités de substance : on ne pouvait négliger la variation de volume introduite de la sorte car, dans l'appareil adopté, l'oxydation cesse d'être proportionnelle au volume d'aldéhyde dès que l'on met en expérience plus de 3 cm^3 de liquide.

J'employais alors un nombre de cm^3 d'aldéhyde tel que le volume total reste constamment égal à 3 cm^3 . Ultérieurement j'ai ramené tous les résultats à ce volume d'aldéhyde, par un simple calcul de proportions parfaitement justifié, puisque l'oxydation est proportionnelle à la masse dans les conditions choisies.

Toutefois, pour calculer l'effet antioxygène, il était alors nécessaire de tenir compte de la dilution de l'aldéhyde, ce qui entraîne une diminution du taux d'oxydation même en l'absence d'antioxygène : il suffit de substituer, dans ce calcul, à la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde pure, celle d'un mélange d'aldéhyde et de solvant inerte à la dilution considérée, c'est-à-dire le produit de la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde pure par sa concentration.

Dans cette étude, il convient encore d'éliminer soigneusement l'influence de l'acide perbenzoïque, qui compliquerait les résultats à l'extrême : c'est pourquoi j'ai déterminé les vitesses d'oxydation, à l'origine, d'un volume connu d'aldéhyde additionné de masses variables d'anticatalyseur. Il est ainsi facile d'estimer la désactivation obtenue, puisque le nombre de molécules activées est proportionnel à la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde. Les tableaux des figures XXVII à XXXIX indiquent les résultats expérimentaux observés, que je vais discuter.

PROPRIÉTÉS ANTIOXYGÈNES DES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES

Nous avons vu précédemment que l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque peut être déclenchée par diverses causes dont les principales sont :

L'activation par des photons dans le cas d'un éclaircissement ;

La mobilisation par des ions dans les catalyses par les sels métalliques à l'obscurité.

Quel que soit le mode d'activation, la vitesse d'oxydation peut être considérablement diminuée ou même complètement annulée, si l'on additionne l'aldéhyde de nombreux composés chimiques, à fonctions très diverses : ce sont les antioxygènes, dont MOUREU, DUFRAISSE et leurs élèves ont étudié qualitativement un si grand nombre. J'ai cité déjà dans ce travail, deux substances de cette catégorie : l'acide perbenzoïque et le stilbène, mais ce ne sont pas les seules que j'ai rencontrées.

J'indiquerai d'abord les antioxygènes dont je me suis occupé, puis j'étudierai quantitativement leurs effets.

Composés antioxygènes. — Parmi ces substances, l'eau joue un rôle particulièrement important, puisqu'on l'avait supposée capable d'activer l'aldéhyde benzoïque par ses produits d'ionisation. Je n'ai jamais constaté un tel fait. L'eau possède, au contraire, des propriétés antioxygènes bien nettes, à la lumière et à l'obscurité. Je les ai étudiées surtout à la lumière et pour éviter toute erreur accidentelle, j'ai procédé de deux façons ; j'ai comparé les propriétés de l'aldéhyde pure et de l'aldéhyde humide :

1° En partant d'aldéhyde pure et sèche que j'additionnais de traces d'eau ;

2° En partant d'aldéhyde pure, mais humide, dont je déterminais la vitesse d'oxydation en cet état et après l'avoir séchée comme je l'ai indiqué précédemment.

Dans tous les cas, l'effet antioxygène de l'eau est extrêmement net : il n'apparaît, bien entendu, qu'au début de l'oxydation, ultérieurement il se forme d'importantes quantités d'acide perbenzoïque, composé fortement antioxygène, qui masque complètement l'effet de l'humidité.

Les courbes I et II de la figure 26, présentent de façon tout à fait suggestive les résultats ainsi obtenus, à la lumière d'une lampe de 2 000 bougies, avec un tube de pyrex agité 450 fois par minute.

Le pouvoir antioxygène de l'eau, quoique faible, est donc indiscutable. Cette propriété pouvait être prévue, car l'eau en dissolution doit être combinée à l'état

d'hydrate d'aldéhyde, c'est-à-dire de diol, qui possède certainement des propriétés antioxygènes comme les alcools étudiés plus loin.

Il est donc bien difficile de croire que l'eau puisse activer l'aldéhyde.

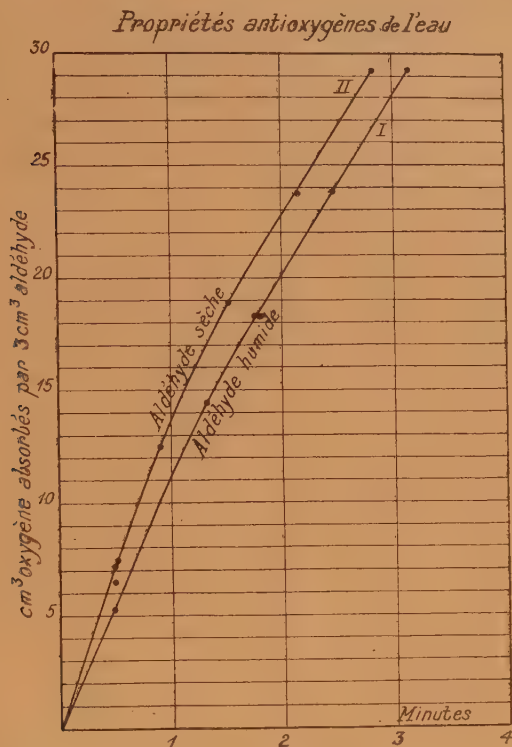


Fig. 26

L'acide sulfurique et la soude possèdent des propriétés analogues et du même ordre de grandeur, mais l'ammoniaque est beaucoup plus active : une goutte de dissolution d'ammoniaque pure fait décroître de 50 % le taux d'oxydation à l'origine.

J'ai observé ces faits dès le début de ces recherches ; c'est pourquoi je me suis efforcé de préparer de l'aldéhyde aussi pure que possible, puisque toute trace de substance étrangère peut exercer une influence nuisible.

Les composés précédents : eau, ammoniaque, soude, acide sulfurique, pouvant réagir sur l'aldéhyde, je n'ai pas fait d'étude quantitative de leurs propriétés antioxygènes dont l'interprétation resterait douteuse.

Par contre, l'étude quantitative des propriétés antioxygènes des liaisons éthyléniques présentait une importance particulière :

THÉORIQUE : pour la compréhension du mécanisme de ce phénomène ;

PRATIQUE : comme renseignement sur les possibilités d'oxydation des liaisons éthyléniques.

J'ai étudié tout particulièrement les propriétés antioxygènes et la réactivité de la double liaison éthylénique, questions extrêmement importantes dans les travaux de chimie organique auxquels je m'intéresse.

Pour cela, il était nécessaire que les composés éthyléniques étudiés présentent, autant que possible, une variation graduelle de réactivité, ce qui dépend évidemment des groupements fonctionnels voisins.

Ceux-ci peuvent avoir eux-mêmes des propriétés antioxygènes; dans ce cas, il faut évidemment comparer les propriétés du composé éthylénique à celles du dérivé saturé correspondant, de façon à discerner ce qui provient de la double liaison; je n'ai utilisé, du reste, que des composés dont la liaison éthylénique possédait une influence prépondérante.

Dérivés éthyléniques étudiés. — L'éthylène et ses homologues immédiats, gazeux ou trop volatils, ne se prêtent guère à l'expérimentation, ce qui est fâcheux puisque leur double liaison est le type de ce genre de fonction.

Leurs homologues supérieurs sont trop difficiles à obtenir à l'état pur et ne peuvent être utilisés.

Par contre, l'acide oléique m'a fourni un sujet commode d'expérimentation : sa double liaison isolée au milieu d'une longue chaîne n'est que peu modifiée par l'existence du carboxyle terminal et ressemble beaucoup à une liaison éthylénique simple. J'ai constaté, par ailleurs, que l'acide stéarique n'influe pas sur l'autoxydation de l'aldéhyde à la lumière : la double liaison de l'acide oléique a donc sensiblement les propriétés antioxygènes d'une liaison éthylénique simple.

Pour étudier l'influence des groupements voisins de la double liaison je n'ai pu m'adresser à des dérivés de l'acide oléique, dont la plupart sont peu ou pas connus. J'ai employé des dérivés directs de l'éthylène ou des carbures homologues, par exemple :

I. *Comme substance polyéthylénique simple* : le squalène, carbure $C^{30} H^{50}$, à 6 doubles liaisons séparées par 4 ou 5 atomes de carbone.

II. *Composé éthylénique et hydroxylé* : alcool allylique $CH^2 : CH CH^2 OH$ dont j'ai comparé les propriétés à celles de l'alcool saturé correspondant : l'alcool propylique.

III. *Dérivé éthylénique et carboxylé* :

1° Monocarboxylé : acide crotonique $CH^3 CH : CH COOH$.

2° Dicarboxylé : acide fumarique (forme trans) et maléique (forme cis).

Dans ces deux cas, les groupements fonctionnels sont immédiatement voisins. Pour éliminer le plus possible l'influence propre du carboxyle, j'ai utilisé ces trois acides sous forme d'esters neutres.

Je n'ai étudié ni aldéhyde éthylénique, dont l'oxydation propre intervient trop, ni amine éthylénique, dont la fonction amine possède des propriétés antioxygènes trop marquées.

IV. *Composé possédant une double liaison et un noyau* : styrolène, et deux noyaux benzéniques : stilbène.

V. *Composé contenant une double liaison, un carboxyle, et un noyau* : cinnamate d'éthyle.

Les lois de l'action antioxygène de la liaison éthylénique pouvaient différer de celles d'autres groupements antioxygènes. Pour montrer qu'il n'en est point ainsi, et qu'il existe véritablement des règles générales, j'ai étudié également :

Deux antioxygènes types bien connus : le phénol et l'hydroquinone, dont j'ai comparé les propriétés à celles du cyclohexanol, dans le but de reconnaître l'influence de la nature du noyau.

Enfin, la comparaison du cyclohexanol et de l'alcool propylique permet de discriminer l'influence d'une chaîne fermée.

La pureté de ces produits et leur siccité étaient des conditions indispensables pour la sécurité des résultats ; je vais donc décrire brièvement les modes de préparation et de purification que j'ai utilisés. Je ne décrirais un peu plus longuement que la préparation de l'acide oléique, qui présente actuellement encore de nombreuses difficultés.

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES ANTIOXYGÈNES

Les substances que l'industrie livre à l'état pur : alcool allylique, propylique, cyclohexanol, ont été simplement redistillées en ne recueillant que ce qui passe dans un intervalle de 2° autour du point d'ébullition normal.

Le phénol et l'hydroquinone ont été utilisés sans purification spéciale, ainsi que le squalène, que je dois à l'obligeance de M. MARCELET (*).

M^{me} RAMART a bien voulu me céder du styrolène stabilisé à l'hydroquinone (*). Ce carbure rectifié dans le vide, pour éliminer le phénol, distillait vers 145° à la pression ordinaire.

J'ai obtenu les esters éthyliques des acides cinnamique, crotonique, fumarique, en partant des acides purs correspondants.

Ceux-ci s'estérifient aisément en chauffant, au bain-marie, leur solution dans l'alcool absolu additionnée de 5 % d'acide sulfurique. Après quelques heures de chauffe la solution alcoolique d'ester est diluée dans un grand volume d'eau. L'ester se sépare à la surface, on le décante, et le lave ensuite dans une solution étendue de carbonate de soude pour éliminer l'acide non estérifié et les esters acides. Après un dernier lavage à l'eau distillée, le produit séché sur du sulfate de soude est rectifié dans le vide, en ne gardant que ce qui passe dans un intervalle de 1° de part et d'autre du point d'ébullition. Les produits obtenus bouillaient respectivement sous la pression atmosphérique :

le cinnamate à 270-271°,

le crotonate à 139-141°,

le fumarate à 219-221°.

Dans le cas de l'acide maléique, il ne faut pas oublier que ce corps peut s'isomériser très facilement en acide fumarique par l'action de nombreux agents : acide chlorhydrique, iode,... etc. Pendant son estérification, il faut éviter soigneusement toute possibilité d'isomérisation : c'est assez difficile dans la méthode

(*) Je leur en exprime ici mes remerciements.

ordinaire de préparation par l'iodure de méthyle et le maléate d'argent, le procédé indiqué par WALDEN ⁽²⁵⁾ est préférable : l'acide est mis à basse température en présence d'un grand excès d'alcool absolu additionné de 2 % d'acide sulfurique. Après quelques jours de contact l'ester est séparé, comme je l'ai indiqué précédemment. L'ester obtenu bout à 106° sous 15 mms. Les rendements ne sont malheureusement pas bons : 20 % environ.

J'ai préparé moi-même le stilbène selon les indications de HELL ⁽²⁶⁻²⁷⁾ en faisant réagir, en solution suffisamment concentrée, le chlorure de benzylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque. Le carbinol obtenu se décompose par distillation en donnant du stilbène, qu'il est facile de purifier par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, où il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Après trois cristallisations le point de fusion obtenu (124°) demeure invariable. Bien que ce procédé de préparation du stilbène soit le meilleur de tous ceux que l'on connaît, les rendements ne dépassent pas 25 %.

Préparation de l'acide oléique. — Aucun procédé synthétique ne permet de l'obtenir aisément, on est donc obligé de l'extraire des corps gras naturels : certaines matières grasses (huiles : d'olive, d'amande, de soja) sont très riches en acide oléique mélangé à d'autres acides gras moins saturés liquides (linoléique) ou plus saturés solides (stéarique), dont la séparation est très difficile.

On a tenté d'isoler l'acide oléique de ces mélanges : soit par distillation fractionnée dans le vide, soit par cristallisation fractionnée portant sur des sels très divers, l'amide oléique, l'acide dibromooléique dissous dans l'eau ou des solvants organiques. Aucune de ces méthodes n'a conduit à un résultat satisfaisant : l'acide oléique obtenu retient toujours d'importantes quantités d'acides plus ou moins saturés que l'acide oléique. Celui-ci n'est jamais pur comme le démontre la diversité des points de fusion et de solidification des produits préparés par ces procédés. On ne l'a pas reconnu immédiatement car beaucoup d'auteurs ont adopté, comme critérium de purification, l'indice d'iode de l'acide obtenu. Malheureusement cette constante se trouve souvent en défaut car l'acide oléique impur contient des quantités d'acide linoléique (indice d'iode 272) et d'acide stéarique (indice d'iode zéro) sensiblement triples l'une de l'autre, en sorte que l'indice d'iode du mélange reste très voisin de celui de l'acide oléique lui-même : en conséquence un indice d'iode théorique n'est pas une preuve de pureté, même si l'acide a été fractionné, au préalable, dans le vide.

La plus intéressante de ces méthodes : la cristallisation des sels de lithium, ne donne pas un acide pur contrairement à ce qu'avait cru SCHEFFERS ⁽²⁸⁾. Je l'ai constaté en faisant cristalliser dans l'alcool le sel de lithium d'un acide oléique ne contenant pas d'autres impuretés que 6 % d'acides saturés. Quel que soit le mode opératoire et les sacrifices consentis sur le rendement, l'indice d'iode de l'acide obtenu est invariable. Cette constante peut être utilisée ici comme critérium de pureté en l'absence de composés polyéthyléniques.

BERTRAM ⁽²⁹⁾ a proposé récemment une méthode très intéressante, qui paraît fournir un acide très pur. Ce chimiste purifie l'acide oléique en deux opérations :

1° Elimination des acides saturés en combinant l'acide oléique et l'acétate

mercurique au sein de l'alcool méthylique, puis filtrant les acides saturés restés insolubles.

2° Cristallisation de l'acide obtenu à -15° dans l'acétone ce qui élimine les acides non saturés.

Ce complexe de l'acide oléique et de l'acétate mercurique est connu depuis longtemps, mais BERTRAM a songé le premier à l'utiliser dans la purification des acides gras non saturés. Il prépare ce complexe en solution méthylique concentrée par chauffage d'une à deux minutes à la température du bain-marie. Au refroidissement les acides saturés précipitent, tandis que le complexe oléique reste en solution. Par décomposition à l'acide chlorhydrique, l'acide obtenu ne contiendrait que $1/2$ % d'acides saturés.

J'ai essayé d'utiliser cette méthode pour éliminer 4 % d'acides saturés dans un acide oléique qui ne contenait pas d'autres impuretés. J'ai suivi d'abord rigoureusement les indications de BERTRAM, puis j'ai varié les conditions pour reconnaître si la méthode ne comportait pas quelque tour de main particulier : en aucun cas l'acide stéarique ne s'est éliminé.

J'ai bien constaté la formation d'un précipité, mais celui-ci contient surtout de l'acide oléique et l'acide stéarique reste en solution, l'acide récupéré n'est pas pur.

Ceci ne paraît pas très étonnant : l'acide stéarique est difficile à éliminer de l'acide oléique à cause de la solubilité réciproque de ces deux corps. Il paraît peu vraisemblable que la formation d'un complexe mercuriel modifie beaucoup cette solubilité.

En fait, je serais tenté de croire que les excellents résultats obtenus par BERTRAM doivent être dus à la cristallisation ultérieure de l'acide dans l'acétone. Cette méthode a toujours donné d'excellents résultats. Ce procédé réussit avec la plupart des acides gras, et si on ne l'a pas employé plus tôt, dans le cas de l'acide oléique, c'est qu'il exige une très basse température qu'il faut maintenir longtemps.

Après avoir longuement essayé les méthodes de purification de l'acide oléique, je me suis arrêté au processus suivant :

Les acides bruts de l'huile d'olive (14 % d'acides saturés) sont dissous dans un volume quadruple d'alcool additionné de 1,5 fois la quantité d'acétate de plomb nécessaire pour précipiter les acides saturés à l'état de sels de plomb, insolubles dans l'alcool, que l'on filtre. On recommence la précipitation dans les mêmes conditions que précédemment. La solution alcoolique filtrée est évaporée, le résidu repris par l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, ce qui élimine complètement le plomb. L'acide obtenu, lavé à l'eau, est séché sur du sulfate de soude. Il peut contenir de petites quantités d'oxacides formés par oxydation en présence du plomb, aussi est-il avantageux de le distiller dans un bon vide, avant de le soumettre à tout traitement ultérieur.

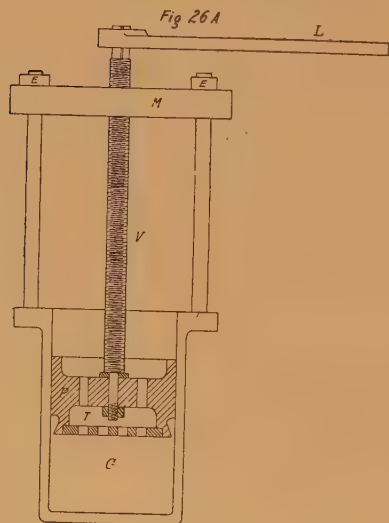
Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le produit obtenu pour éliminer les petites quantités d'acides saturés et surtout les acides polyéthyléniques qu'il contient encore.

Les solvants hydroxylés ou cétoniques conviennent particulièrement bien, mais l'acide oléique y est très soluble et la cristallisation exige une température aussi basse que possible (-15° à -25°).

J'ai utilisé indifféremment des solutions dans l'alcool éthylique ou l'acétone, contenant 50 % d'acide oléique. Par refroidissement à -20° , l'acide oléique se sépare en une masse cristalline dure que l'on essore, ce qui donne de beaux cristaux d'acide oléique et une eau mère acétonique retenant peu à peu les diverses impuretés de l'acide. Pour suivre le degré de purification, je déterminais l'indice d'iode de l'acide cristallisé et de celui contenu dans les eaux mères : voici les résultats obtenus :

Cristallisation	Indice d'iode	
	Acide cristallisé	Acide de l'eau mère alcoolique
0 (produit de départ).....	95	
1.....	92,8	107
2.....	91	95
3.....	89,8	90

A la troisième cristallisation les eaux mères ne contenaient sensiblement plus d'acides polyéthyléniques, l'acide obtenu est pratiquement pur.



Les essorages à basse température, qui sont nécessaires dans ce procédé, seraient impossibles à réaliser par les méthodes ordinaires. J'ai fait construire pour cela un appareil spécial particulièrement commode. C'est un cylindre d'acier rectifié, où coulisserait exactement un piston P percé de part en part et soutenu par la vis V, qui se visse dans la barre M. Celle-ci n'est fixée que par deux écrous E, et se démonte facilement. A la partie inférieure du piston P se loge une plaque métallique T, percée de nombreux trous, qui supporte une toile filtrante ficelée sur ses bords. Celle-ci est le seul moyen de communication entre les parties inférieures et supérieures du cylindre.

Une cristallisation à basse température est chose très facile. On relève le piston et l'on remplit à moitié le cylindre C, que l'on plonge dans un mélange réfrigérant ou le bac d'un appareil frigorifique. Après environ deux heures, la solution est solidifiée et très dure. On abaisse le piston P en tournant le levier L ; les eaux-mères traversent la toile filtrante et montent à la partie supérieure de l'appareil d'où on les siphonne.

Les acides gras cristallisés restent au fond du récipient en un gâteau très dur, que l'on retire aisément.

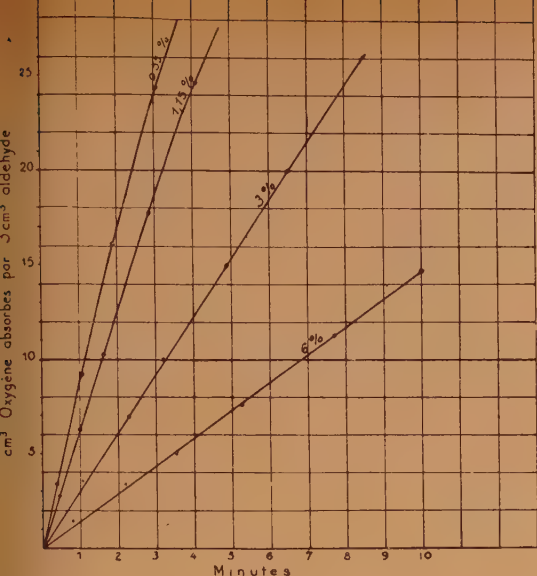


Fig. 27.

Acide oléique : $\frac{0,9}{e^{21c}} + \frac{0,1}{e^{0,8c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,0064	0,72	0,70
0,0128	0,49	0,5
0,033	0,21	0,21
0,066	0,097	0,099

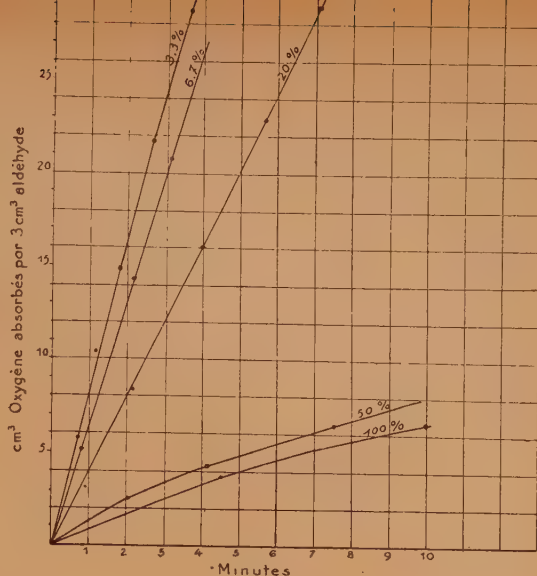


Fig. 28.

Fumarate d'éthyle : $\frac{0,85}{e^{4c}} + \frac{0,15}{e^{0,3c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,0066	0,91	0,94
0,035	0,64	0,7
0,07	0,53	0,51
1,0	0,08	0,06

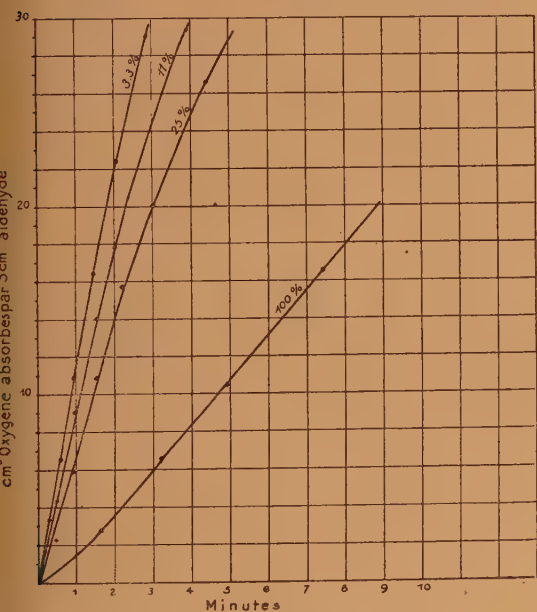


Fig. 29.

Maléate d'éthyle : $\frac{0,7}{e^{2c}} + \frac{0,3}{e^{0,1c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,033	0,9	0,88
0,12	0,7	0,63
0,25	0,47	0,42
1	0,27	0,22

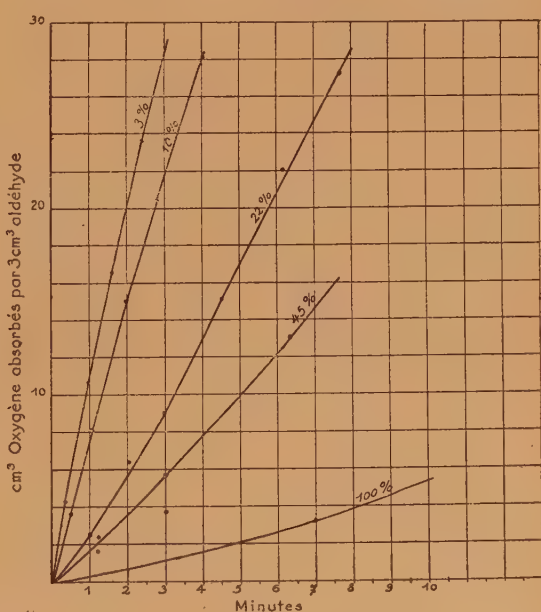


Fig. 30.

Crotonate d'éthyle : $\frac{0,8}{e^{2,5c}} + \frac{0,2}{e^{0,2c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,033	0,83	0,83
0,11	0,55	0,54
0,25	0,3	0,29
0,5	0,2	0,15
1	0,1	0,11

Les chiffres, figurant sur les courbes, représentent les concentrations d'antioxygènes en grammes pour cent centimètres cubes d'aldéhyde.

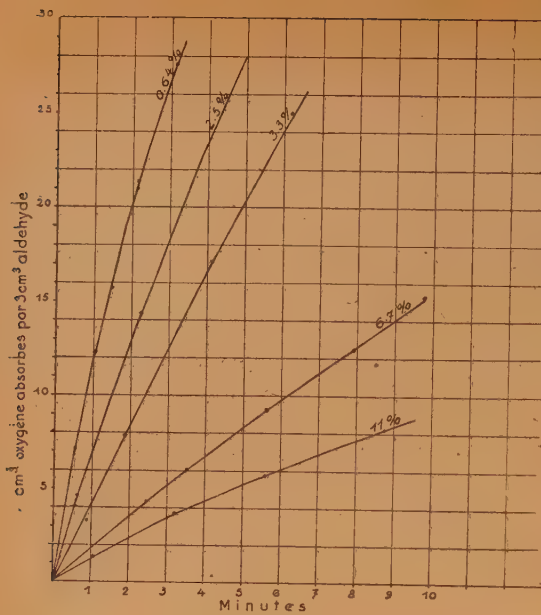


Fig. 31.

Cinnamate d'éthyle : $\frac{0,9}{e^{9c}} + \frac{0,1}{e^{3c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,007	0,86	0,85
0,013	0,73	0,72
0,027	0,5	0,52
0,1	0,08	0,1
0,2	0,023	0,024

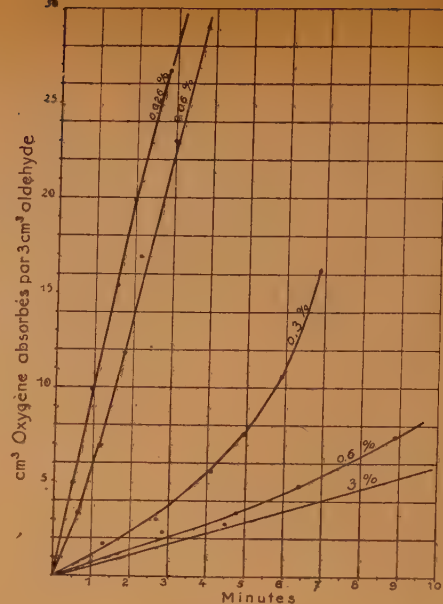


Fig. 32.

Squalène : $\frac{0,9}{e^{650c}} + \frac{0,1}{e^{34c}}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,00025	0,63	0,63
0,0007	0,31	0,34
0,0033	0,07	0,07
0,007	0,05	0,05
0,033	0,03	0,034

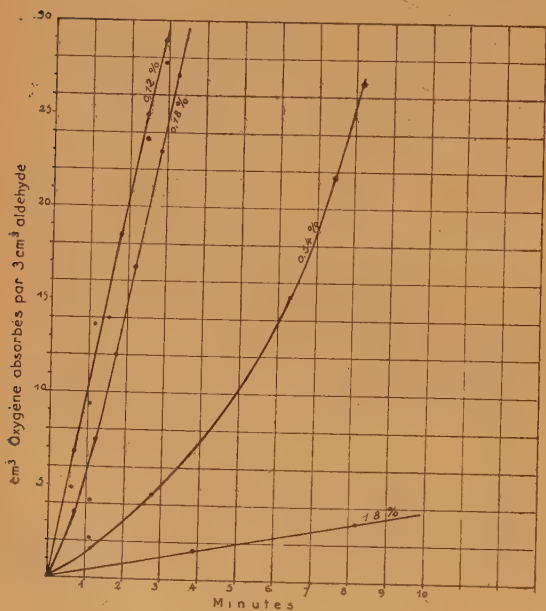


Fig. 33.

Stilbène : $\frac{0,9}{e^{253p}} + \frac{0,1}{e^{37p}}$

Concentration en gr. par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,0006	0,67	0,67
0,0012	0,46	0,45
0,0018	0,3	0,31
0,0054	0,08	0,07
0,018	0,013	0,014

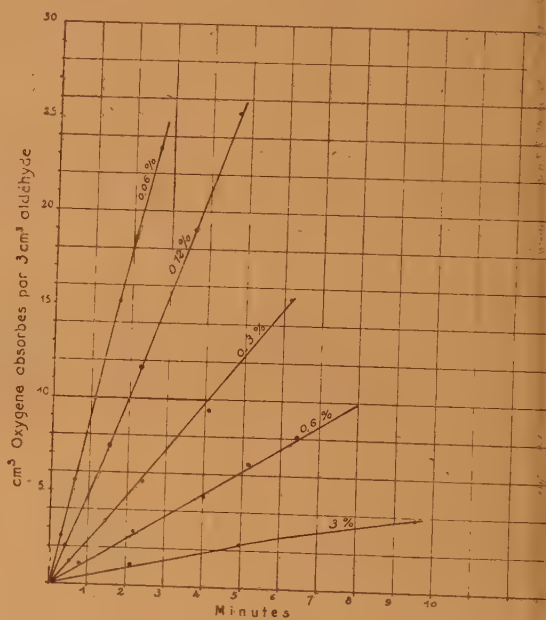


Fig. 34.

Styrolène : $\frac{0,9}{e^{290p}} + \frac{0,1}{13,3p}$

Concentration en cm ³ par cm ³ aldéhyde	Rapport R	
	Trouvé	Calculé
0,0007	0,63	0,63
0,0014	0,35	0,39
0,0033	0,18	0,16
0,007	0,08	0,08
0,033	0,03	0,03

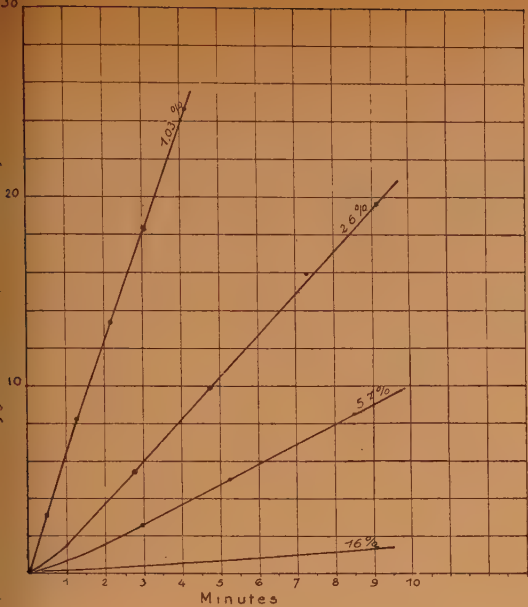


Fig. 35.

$$\text{Alcool allylique} = \frac{0,9}{e^{25c}} + \frac{0,1}{e^{4c}}$$

Concentration en cm³
par cm³ aldéhyde

Rapport R

Trouvé	Calculé
0,007	0,63
0,013	0,41
0,033	0,11
0,07	0,05
0,2	0,009

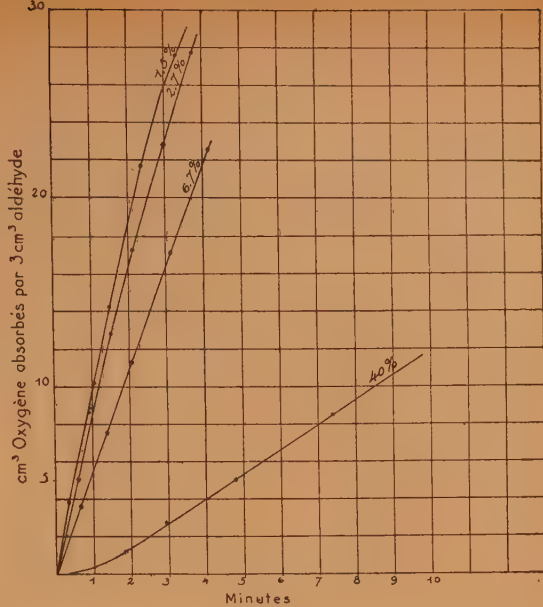


Fig. 36.

$$\text{Alcool propylique} = \frac{0,7}{e^{5c}} + \frac{0,3}{e^{0,1c}}$$

Concentration en cm³
par cm³ aldéhyde

Rapport R

Trouvé	Calculé
0,019	0,82
0,033	0,69
0,086	0,41
0,5	0,1

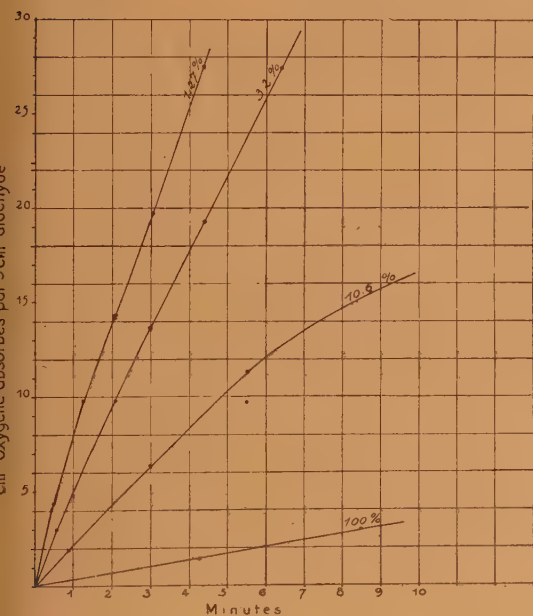


Fig. 37.

$$\text{Cyclohexanol} = \frac{0,8}{e^{15c}} + \frac{0,2}{e^{0,5c}}$$

Concentration en cm³
par cm³ aldéhyde

Rapport R

Trouvé	Calculé
0,013	0,65
0,033	0,38
0,1	0,15
1,05	0,03

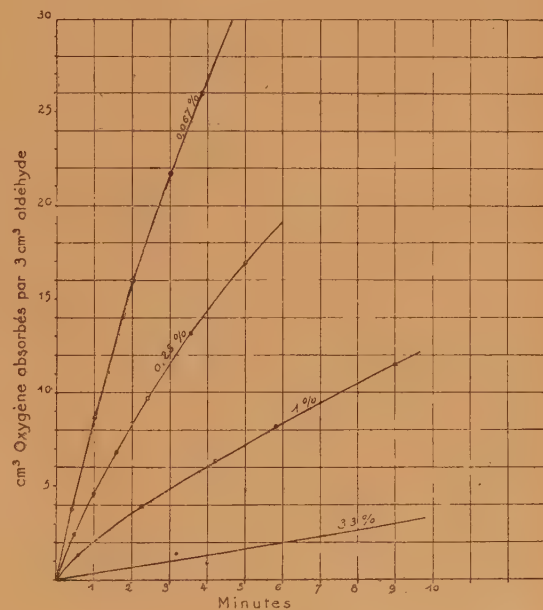


Fig. 38.

$$\text{Phénol} = \frac{0,9}{e^{157p}} + \frac{0,1}{e^{10p}}$$

Concentration en gr.
par cm³ aldéhyde

Rapport R

Trouvé	Calculé
0,0006	0,73
0,0025	0,36
0,01	0,14
0,033	0,036

L'acide obtenu est parfaitement incolore, il possède un indice d'iode de 89,8, se solidifie à 13° et ne fond plus alors qu'à 16°. Constantes déjà trouvées par BERTRAM.

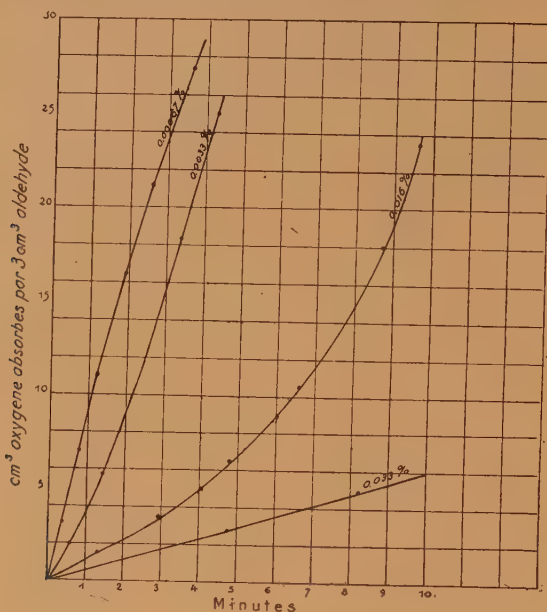


Fig. 39.

$$\text{Hydroquinone : } \frac{0,9}{e^{20300p}} + \frac{0,1}{e^{919p}}$$

Concentration en gr.
par cm³ aldéhyde

Rapport R

	Trouvé	Calculé
0,000007	0,7	0,70
0,000017	0,38	0,41
0,000033	0,19	0,21
0,00017	0,08	0,06
0,00033	0,04	0,04

Contrairement à ce que l'on croit d'habitude, cet acide est très peu oxydable : je n'ai pas constaté d'absorption d'oxygène en l'agitant 30' dans ce gaz (même appareil que pour l'aldéhyde benzoïque) à l'obscurité ou même en l'éclairant avec une lampe de 2 000 bougies.

En agitant en plein soleil, à midi au mois de juillet (température 45° au soleil), une solution de 3 grammes de cet acide dans 10 d'acétone, j'ai constaté une absorption de 0,2 cm³/min. L'acide oléique est donc très faiblement mais nettement autoxydable à la lumière.

EFFET DES ANTIOXYGÈNES

Il est évidemment fonction du nombre de molécules excitées que le catalyseur désactive dans des conditions données. Les tableaux précédents des figures 27 à 39 permettent de calculer :

1° Le nombre de molécules activées persistant en solution ;

2° Le nombre de molécules effectivement désactivées en présence d'une concentration c d'inhibiteur.

Nous les caractériserons par les quotients :

$$R = \frac{\text{Molécules persistant en état d'activation}}{\text{Totalité des molécules activables en l'absence d'antioxygène}},$$

$$D = \frac{\text{Molécules désactivées}}{\text{Totalité des molécules activables}},$$

qui ne sont pas indépendants puisque le taux des molécules excitées, persistant en solution, est égal à la différence entre la totalité des molécules activées et le nombre de désactivation. Autrement dit :

$$R = 1 - D.$$

La courbe représentant l'expression R en fonction de la concentration a nettement une allure exponentielle. Il est effectivement possible de trouver ainsi son équation, mais ce n'est pas une exponentielle simple. Il faut recourir à des sommes d'exponentielles de la forme

$$\frac{1}{e^{Kc}}$$

pour représenter correctement les résultats expérimentaux obtenus en présence de faibles et de fortes quantités d'inhibiteurs. Les écarts observés par rapport à l'exponentielle simple, représentant la désactivation par des traces d'inhibiteurs, sont énormes et ne peuvent être dus à des erreurs d'expérience. Les tableaux précédents permettent de constater qu'une expression de la forme :

$$R = \frac{a}{e^{Kc}} + \frac{b}{e^{K'c}}$$

est toujours en bon accord avec les nombres obtenus.

Les coefficients a et b sont sensiblement des constantes respectivement égales à 0,9 et 0,1.

Discussion des résultats. — Il est donc évident que le taux de molécules activées persistant en solution est une fonction exponentielle de la concentration de l'antioxygène

$$R = \frac{1}{e^{Kc}}.$$

Cette loi a été déjà rencontrée par J. et F. PERRIN ⁽³⁰⁾ dans l'étude de la Fluorescence : phénomène dû à la désactivation des molécules excitées avec émission de lumière. Mais cette désactivation peut aussi se produire sans effet lumineux, par résonance entre molécules activées et molécules ordinaires, qui emportent ensuite de l'énergie cinétique. La fluorescence est alors fortement amoindrie : on peut dire, en somme, que les molécules ordinaires agissent dans la

fluorescence, comme les molécules antioxygènes dans l'oxydation ; dans les deux cas l'effet constaté est en raison inverse de l'exponentielle de la concentration.

F. PERRIN a montré la nécessité théorique de cette loi au moyen d'un raisonnement (*Congrès de chimie Solvay*, 1925) qui s'applique également ici à condition de changer les termes de : molécule fluorescente en molécule autoxydable, et molécule isochrone en molécule antioxygène. Cette démonstration suppose l'indépendance des effets simultanés des molécules voisines, hypothèse qui n'est peut-être pas tout à fait exacte, en sorte que la loi exponentielle n'est pas absolument rigoureuse et qu'elle s'écarte quelquefois notablement de l'expérience, en particulier pour les solutions très diluées.

Cette loi ne dépend nullement de la structure moléculaire, elle exprime simplement les chances statistiques de désactivation d'une molécule par une autre, c'est une loi de hasard et non de réactivité chimique. Il est fort probable qu'on la rencontrera à nouveau dans l'étude d'autres phénomènes chimiques se produisant par l'intermédiaire de molécules activées.

Il est très intéressant de constater qu'une seule exponentielle ne suffit pas à représenter correctement les résultats expérimentaux. C'est peut-être là tout simplement une conséquence de ce que la loi exponentielle n'est qu'une première approximation.

Il faut bien remarquer toutefois que :

Les écarts constatés sont assez considérables et se produisent déjà à des concentrations relativement élevées ;

Les coefficients des deux exponentielles sont presque constants et complémentaires à l'unité.

Ce dernier résultat paraît bien difficile à justifier par l'inexactitude de la loi exponentielle, il paraît probable que d'autres causes doivent intervenir et l'on ne peut faire, je crois, que deux hypothèses :

1° Plusieurs sortes de molécules existent simultanément en solution et se désactivent indépendamment les unes des autres ;

2° Les antioxygènes contiennent à la fois plusieurs fonctions possédant cette propriété.

La courbe obtenue enregistrerait ces désactivations simultanées.

Il est facile de montrer que la première hypothèse a seule quelques chances d'être exacte, en cherchant la forme de l'expression que l'on obtient alors pour R.

1° S'il existe deux sortes de molécules excitées se désactivant indépendamment, on doit avoir :

$$\frac{\text{Molécules A restant activées}}{\text{Molécules A activées en l'absence d'antioxygène}} = \frac{1}{e^{Kc}} = a,$$

$$\frac{\text{Molécules B non désactivées par l'antioxygène}}{\text{Molécules B activées en l'absence d'antioxygène}} = \frac{1}{e^{K'c}} = b$$

et l'on détermine en réalité expérimentalement le rapport :

$$\frac{\text{Molécules A restant excitées} + \text{molécules B restant excitées}}{\text{Totalité des molécules A et B excitées}} = c,$$

puisque les quantités d'oxygène absorbées donnent la totalité des molécules excitées, quelle que soit leur origine, pourvu qu'elles soient oxydables ; mais alors :

(Molécules de A + molécules de B) restant excitées = c (Totalité des molécules de A et B excitées).

Représentons par 1 la totalité des molécules activées, par α et $1 - \alpha$, la totalité des molécules de A et B primitivement excitées. Il vient :

$$a\alpha + b(1 - \alpha) = c$$

c'est-à-dire que le nombre de molécules non désactivées sera :

$$R = \frac{\alpha}{e^{Kc}} + \frac{1 - \alpha}{e^{K'c}}$$

ce qui est bien la forme d'équation établie expérimentalement.

2° Supposons qu'il existe simultanément en solution deux antioxygènes ou deux fonctions antioxygènes différentes dans une même substance. Les molécules non désactivées par le premier antioxygène vérifient l'équation :

$$\frac{\text{Molécules non désactivées}}{\text{Totalité des molécules activées en l'absence d'antioxygène}} = \frac{1}{e^{Kc}}$$

les molécules qui ont échappé à une première désactivation peuvent être ramenées à l'état ordinaire par le deuxième antioxygène

$$\frac{\text{Molécules activées restant après 2° désactivation}}{\text{Molécules activées persistant après 1° désactivation}} = \frac{1}{e^{K'c'}}$$

ce qui donne

$$\frac{\text{Molécules activées persistant après deux désactivations}}{\text{Molécules excitées à l'origine}} = \frac{1}{e^{Kc}} \times \frac{1}{e^{K'c'}} = \frac{1}{e^{Kc + K'c'}}$$

en particulier s'il y a p fonctions identiques, de même concentration et même pouvoir antioxygène

$$R = \frac{1}{e^{pKc}}$$

Ce n'est pas cette loi que l'expérience vérifie.

Il est donc possible qu'il existe, en solution, deux sortes de molécules excitées se désactivant simultanément mais plus aisément les unes que les autres.

Or, il n'existe dans une autoxydation que 3 espèces de molécules activées :

Molécules d'oxygène activées ;

Molécules d'aldéhyde activées directement par photons ;

Molécules d'aldéhyde activées par chaîne.

Les coefficients des exponentielles dans l'équation de R rendent peu vrai-

semblable l'intervention des molécules d'oxygène activées. Leur valeur se justifie aisément dans le cas où les deux dernières espèces de molécules interviendraient :

En effet, on peut admettre que les molécules activées par photons et par chaînes possèdent des structures différentes (par exemple rayons d'orbites électroniques différents), dès lors leur désactivation doit avoir lieu selon des processus analogues mais non identiques : il est possible que les molécules excitées par photons se désactivent moins facilement que celles activées par chaîne, comme ces dernières sont plus nombreuses que les précédentes, il en résulte que dans l'équation de R les coefficients α et K les plus élevés ou les plus petits doivent se trouver dans un même terme. Ce que l'expérience vérifie.

Cette hypothèse est assez vraisemblable, du reste, car les molécules mobilisées par chaîne sont elles-mêmes plus ou moins facilement désactivables, selon leur origine. Il est possible de le constater (puisque les antioxygènes agissent en raccourcissant les chaînes des réactions de cette sorte) en mesurant l'effet antioxygène d'une même substance à la lumière, puis à l'obscurité en présence d'un sel métallique.

Voici les coefficients de désactivation obtenus dans les mêmes conditions, en présence de stilbène, en opérant

1° à la lumière (activation par photons) ;

2° à l'obscurité (mobilisation par les sels de manganèse : benzoate de manganèse $4 \cdot 10^{-6}$ gr.)

Masse de stilbène	Coefficient de désactivation $\frac{\text{molécules disparues}}{\text{molécules totales}}$	
	à la lumière	à l'obscurité
0,0018.....	0,33	0,33
0,0036.....	0,54	0,77
0,0162.....	0,91	0,95
0,054.....	0,98	0,98

À l'obscurité, l'antioxygène est plus actif qu'à la lumière ; c'est là un fait déjà observé par d'autres expérimentateurs. La désactivation est donc effectivement plus ou moins facile selon l'origine des molécules oxydables.

Efficacité d'un antioxygène. — Elle se mesure évidemment par le quotient du nombre de molécules désactivées au nombre total de molécules activables c'est-à-dire par la fonction

$$1 - R = 1 - \frac{1}{e^{Kc}}.$$

La constante K caractérise donc les propriétés antioxygènes d'une substance, que l'on oppose à un composé autoxydable donné. Il est bien évident que « le

TABLEAU II

Valeurs de la fonction R

 $1 - R, \frac{\text{nombre de molécules désactivées}}{\text{nombre total de molécules désactivables}}$
 c , volume d'antioxygène pour 3 cm³ aldéhyde

 p , poids d'antioxygène pour 3 cm³ aldéhyde

 $\frac{cD}{M}$ 3,18, concentration moléculaire de l'antioxygène par gramme d'aldéhyde

 $K' = \frac{3,18 KM}{D}$, constante moléculaire de l'antioxygène par gramme d'aldéhyde

Substances	Densité D	Poids moléculaire M	Equation de R $\Sigma \frac{1}{e^{Kc}}$	Constante $K' = \frac{3,18 KM}{D}$ à 25°
<i>Acides ou esters :</i>				
Oléique.....	0,9	282	$\frac{0,9}{e^{21c}} + \frac{0,1}{e^{0,8c}}$	21 000
Fumarate d'éthyle.....	1,05	116	$\frac{0,85}{e^{4c}} + \frac{0,15}{e^{0,3c}}$	1 410
Maléate d'éthyle.....	1,06	116	$\frac{0,7}{e^{2c}} + \frac{0,3}{e^{0,1c}}$	696
Crotonate d'éthyle.....	0,92	86	$\frac{0,8}{e^{2,5c}} + \frac{0,2}{e^{0,2c}}$	744
Cinnamate d'éthyle.....	1,05	176	$\frac{0,9}{e^{9c}} + \frac{0,1}{e^{3c}}$	4 800
<i>Carbures :</i>				
Squalène.....	0,9	410	$\frac{0,9}{e^{650c}} + \frac{0,1}{e^{34c}}$	940 000
Stilbène.....		180	$\frac{0,9}{e^{263p}} + \frac{0,1}{e^{37p}}$	145 000
Styrolène.....	0,9	104	$\frac{0,9}{e^{290c}} + \frac{0,1}{e^{13,3c}}$	107 000
<i>Alcools :</i>				
Allylique.....	0,85	58	$\frac{0,9}{e^{25c}} + \frac{0,1}{e^{4c}}$	5 420
Propylique.....	0,8	60	$\frac{0,7}{e^{5c}} + \frac{0,3}{e^{0,1c}}$	1 190
Cyclohexanol.....	0,95	100	$\frac{0,8}{e^{15c}} + \frac{0,2}{e^{0,5c}}$	5 020
<i>Phénols :</i>				
Phénol.....		94	$\frac{0,9}{e^{157p}} + \frac{0,1}{e^{10p}}$	48 700
Hydroquinone.....		110	$\frac{0,9}{e^{20\,300p}} + \frac{0,1}{e^{919p}}$	7 140 000

pouvoir antioxygène » d'une substance est d'autant plus grand que sa constante est elle-même plus élevée. Il est toutefois plus avantageux d'adopter pour ces

comparaisons la constante moléculaire. Si c désigne le volume d'antioxygène utilisé pour $3 \text{ cm}^3 = 3,18 \text{ gr.}$ d'aldéhyde, la fonction $1 - R$ peut s'écrire

$$1 - R = 1 - \frac{1}{\left(\frac{3,18 \text{ KM}}{D} \times \frac{cD}{3,18 \text{ M}} \right)}$$

$\frac{cD}{3,18 \text{ M}}$ est évidemment la concentration moléculaire de l'antioxygène, par gramme d'aldéhyde ; par suite, l'expression $\frac{3,18 \text{ KM}}{D}$ représente la constante moléculaire.

Dans les considérations suivantes, nous adopterons pour chaque substance la constante la plus élevée figurant dans chaque valeur de R . Bien qu'elle soit certainement la plus exacte, sa valeur n'est pas déterminée avec une approximation supérieure à 10 %.

Variation de la constante avec la constitution chimique. — Le tableau II met en évidence les variations de cette constante avec la nature chimique : variations très nettes chez les antioxygènes à liaisons éthyléniques.

Prenons comme substance type l'acide oléique, pour lequel

$$\frac{3,18 \text{ KM}}{D} = K' = 21\,000.$$

I. Le voisinage immédiat d'un carboxyle diminue considérablement le pouvoir antioxygène d'une double liaison. En effet, la constante passe de 21 000 pour l'acide oléique à 744 pour le crotonate d'éthyle ; de 107 000 pour le styrolène, à 4 800 pour le cinnamate d'éthyle.

On sait, en effet, depuis longtemps que la présence d'un carboxyle à côté d'une double liaison diminue beaucoup la réactivité de la fonction éthylénique. Les réactions d'addition, en particulier, sont alors beaucoup plus difficiles.

II. L'accumulation des fonctions acides au voisinage d'une double liaison n'augmente pas l'effet produit par un seul carboxyle, tout au contraire, le pouvoir antioxygène peut augmenter à nouveau.

En effet, ce pouvoir passe de 744 pour le crotonate d'éthyle à 1 410 pour le fumarate.

III. L'influence d'un carboxyle est prépondérante et l'emporte sur celle d'un noyau benzénique :

C'est ainsi que la constante du cinnamate d'éthyle est 4 800 tandis que celle du styrolène s'élève à 107 000.

IV. Les dérivés éthyléniques trans ont un pouvoir plus élevé que les dérivés cis.

Pouvoir antioxygène	du fumarate d'éthyle (trans).....	1 410
	du maléate d'éthyle (cis).....	695

ceci correspond d'ailleurs à la réactivité générale des dérivés cis et trans.

V. La présence d'un noyau benzénique exagère le pouvoir antioxygène d'une liaison éthylénique.

Il passe en effet de 21 000 pour l'acide oléique à 107 000 pour le styrolène.

VI. L'accumulation des noyaux benzéniques augmente beaucoup, mais non proportionnellement, la valeur du pouvoir antioxygène.

Il s'élève en effet à 145 000 pour le stilbène et 107 000 seulement pour le styrolène.

VII. L'accumulation des doubles liaisons augmente fortement le pouvoir antioxygène, bien plus vite que leur nombre

Pouvoir antioxygène	de l'acide oléique (une //)	21 000
	du squalène (6)	940 000

VIII. L'hydroxyle alcoolique se comporte comme le carboxyle, mais il est moins actif puisque la constante de l'alcool allylique est encore de 5 420 alors qu'elle ne s'élève qu'à 744 pour le crotonate d'éthyle.

IX. Le pouvoir antioxygène d'une fonction alcool augmente par le voisinage d'une fonction éthylénique ou d'une chaîne cyclique

Pouvoir antioxygène	alcool propylique.....	1 190
	» allylique.....	5 420
	cyclohexanol.....	5 020

Parmi toutes ces constantes, la plus élevée est celle du squalène, mais elle est dépassée de beaucoup par celle de l'

Hydroquinone.....	7 140 000
-------------------	-----------

Celle-ci est du reste infiniment plus élevée que celle du phénol ordinaire 46 700.

X. La comparaison de cette dernière constante et de celle du cyclohexanol démontre que la transformation d'un noyau hexaméthylénique en noyau benzénique exalte énormément le pouvoir antioxygène d'une substance.

En somme, il n'y a jamais proportionnalité entre l'accumulations de groupements fonctionnels et le pouvoir antioxygène. Cela se comprend aisément, car l'introduction de fonctions nouvelles dans une molécule doit amener d'intenses modifications électroniques. Si l'on peut dire qualitativement que les propriétés d'une molécule sont la somme des propriétés de ses groupements fonctionnels, cela cesse d'être vrai au point de vue quantitatif.

Maintes théories physico-chimiques du pouvoir antioxygène ont supposé que celui-ci était étroitement lié aux possibilités d'oxydation de l'inhibiteur. C'est le cas, en particulier, de l'hypothèse de MOUREU⁽¹²⁾ que j'ai rappelée précédemment : ce savant admet que l'oxydation de l'antioxygène a lieu parallèlement à celle du corps autoxydable, et que les deux peroxydes formés se décomposent ensuite mutuellement en régénérant l'antioxygène et la substance autoxydable.

Certes, les composés éthyléniques qui donnent facilement des réactions chimiques (bromuration, oxydation,... etc.) ont un pouvoir antioxygène élevé, tandis que le fumarate et le maléate d'éthyle, dont les réactions sont plus difficiles, n'ont qu'un faible pouvoir antioxygène. Il semble donc que cette propriété ne puisse exister que chez les composés oxydables. Mais ceci ne peut être considéré comme absolument vrai car :

Les substances les plus oxydables ne sont pas forcément les meilleurs antioxygènes ;

Le cinnamate d'éthyle, pratiquement inoxydable, a cependant un pouvoir antioxygène élevé. Le mécanisme admis par MOUREU ne peut être invoqué puisque le cinnamate ne s'oxyde ni dans l'oxygène, ni au contact de l'acide perbenzoïque ; les propriétés antioxygènes des composés éthyléniques doivent donc avoir une autre origine.

L'acide perbenzoïque, assez fortement antioxygène, n'est nullement oxydable ; et l'on trouverait encore de nombreux cas d'antioxygènes peu ou pas oxydables.

Ces observations défavorables à la théorie de MOUREU ne le sont pas à la théorie électronique du pouvoir antioxygène : les doubles liaisons possèdent certainement des électrons peu liés ; il doit exister aussi des molécules peu ou pas oxydables et dont certains électrons sont cependant mobiles : c'est peut-être le cas de l'acide perbenzoïque (*).

Il est très vraisemblable que la nature des électrons de valence de la double liaison, des fonctions alcool et phénol doit jouer un rôle important dans l'existence du pouvoir antioxygène. La structure totale de la molécule, elle-même, n'y est certainement pas étrangère, puisque le voisinage d'un noyau benzénique, inactif par lui-même, exalte énormément l'influence antioxygène de la double liaison.

Des études systématiques où l'on opposerait divers composés antioxygènes à des substances autoxydables variées montreraient sans doute qu'il existe également des conditions d'accord indispensables, sans lesquelles le pouvoir antioxygène n'apparaît pas ou reste peu élevé.

(*) L'acide perbenzoïque, disparu au cours de l'autoxydation de la benzaldéhyde à la lumière, correspond à peu près aux molécules activées qui n'ont pas réagi avec l'oxygène.

Il est donc très probable que l'acide perbenzoïque doit oxyder un certain nombre de molécules activées qui échappent ainsi à l'oxydation directe. Les chaînes, qui se forment dans ce cas, sont vraisemblablement plus courtes ou moins nombreuses et ceci explique, au moins partiellement, les propriétés antioxygènes de l'acide perbenzoïque.

CHAPITRE V

OXYDATION DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

Les résultats obtenus au chapitre III ne permettent pas de penser que l'on puisse obtenir par oxydation de l'aldéhyde benzoïque, avec de bons rendements et en un temps raisonnable, des solutions concentrées d'acide perbenzoïque.

En effet, nous avons vu que l'oxydation de l'aldéhyde pure engendre bien ce peracide mais à une concentration qui ne dépasse jamais 10 %. En solution dans l'acétone, ce rendement peut être quadruplé mais l'oxydation exige alors beaucoup de temps (plusieurs jours). L'emploi de catalyseurs métalliques accélère bien l'oxydation, mais aussi la décomposition du peracide et ne conduit pas à des rendements acceptables. La préparation directe de l'acide perbenzoïque ne paraît donc pas possible.

Par contre, il m'a paru très intéressant de soumettre à l'oxydation par l'oxygène gazeux la solution, dans la benzaldéhyde, d'une substance non autoxydable. Les résultats du chapitre précédent donnent déjà des renseignements précis sur ce que l'on peut attendre de cette méthode.

En effet, un composé éthylénique oxydable, dissous dans l'aldéhyde, doit réagir sur l'acide perbenzoïque, et disparaître peu à peu. L'action antioxygène doit décroître et la vitesse d'oxydation augmenter peu à peu, à condition bien entendu que la concentration du composé oxydable ne soit pas trop petite, car l'acide perbenzoïque prend alors une influence prépondérante.

Dans le cas où l'antioxygène est oxydable, la courbe représentant la vitesse d'oxydation en fonction du temps doit avoir une concavité positive, passer par un maximum puis décroître à nouveau par suite de l'accumulation d'acide perbenzoïque.

Au contraire, si l'antioxygène est inoxydable, la vitesse d'oxydation sera presque constante ; aux faibles concentrations on observera simplement une décroissance due à l'acide perbenzoïque.

Traçons dans chaque cas la courbe représentant la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde en fonction du temps. Si cette courbe passe par un maximum pour des concentrations convenables, le composé éthylénique peut être oxydé.

Les courbes précédentes (fig. 27 à 39) indiquent clairement que les acides : fumarique, maléique, crotonique, cinnamique, les alcools allylique, propylique, le cyclohexanol et le phénol sont inoxydables.

Les courbes de la figure 40 montrent, au contraire, que les carbures : styrolène, stilbène, squalène et l'hydroquinone sont très rapidement oxydés lorsqu'ils sont dissous dans l'aldéhyde en voie d'oxydation.

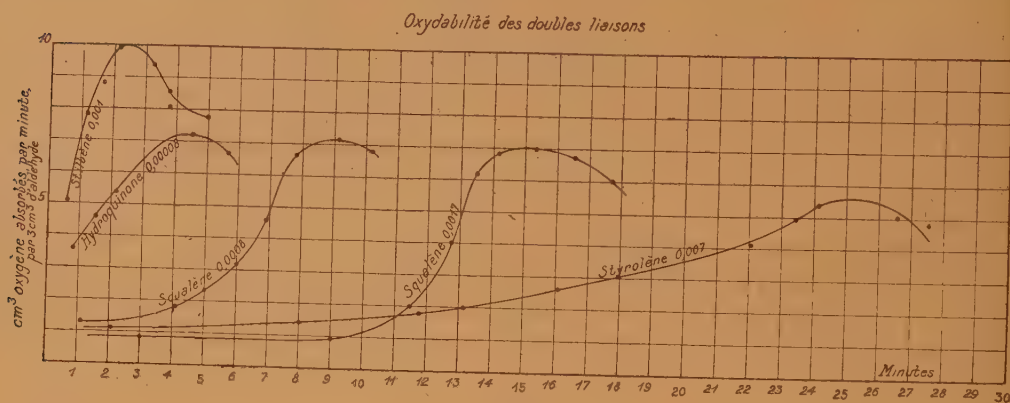


Fig. 40

Ce résultat n'est pas dû à l'oxydation propre de ces composés car ils sont fort peu autoxydables (sauf le squalène qui l'est légèrement) : en effet, agités dans une atmosphère d'oxygène pur ils ne s'oxydent pratiquement pas. Les chances de formation de peroxydes sont donc très réduites : il devenait intéressant de reconnaître la nature des produits d'oxydation obtenus et de voir, en particulier, s'il n'y aurait pas là une méthode commode pour obtenir des oxydes d'éthylène.

Dans ce but, j'ai soumis à l'oxydation des quantités plus considérables de substances éthyléniques. L'appareil utilisé précédemment ne pouvant s'y prêter je l'ai modifié de la façon suivante :

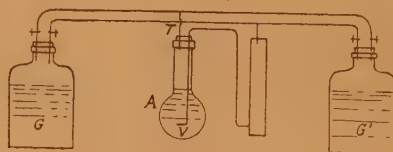


Fig. 41.

Un petit ballon A contient la substance à oxyder dissoute dans un volume environ décuple d'aldéhyde, de façon que l'oxydation ne dure pas trop longtemps. Ce ballon est parcouru par un courant d'oxygène qui s'en va par le tube T, après avoir barboté dans l'aldéhyde ou l'amène le tube V terminé par une plaque de verre poreuse ce qui permet d'obtenir un meilleur contact du gaz et du liquide.

Pour ne pas perdre inutilement l'oxygène on recueille celui qui n'est pas absorbé dans un gazomètre G d'où un jeu de robinets permet de le renvoyer dans le gazomètre G', après qu'il a traversé à nouveau le tube d'oxydation.

Celui-ci est éclairé pendant toute l'expérience par une lampe à vapeur de mercure de 500 watts placée à 40 cms environ.

On constate que l'oxygène s'absorbe d'abord assez lentement puis de plus en plus vite, et l'aldéhyde s'échauffe rapidement. On refroidit alors (vers 30-40°) pour que la température ne s'élève pas trop ce qui favoriserait la réduction de l'acide perbenzoïque par l'aldéhyde.

Quand le mélange commence à cristalliser, la quantité totale d'acide perbenzoïque formée est environ quadruple de celle qui était nécessaire dans les conditions où j'opérais. La réaction est alors terminée : le composé éthylénique complètement oxydé.

Le traitement de la solution obtenue varie selon la nature du composé éthylénique mis en jeu. De toute façon, il doit avoir pour but de séparer le dérivé d'oxydation formé de l'excès de benzaldéhyde et d'acide benzoïque.

Comme je me proposais surtout de montrer le champ d'application de cette méthode, je n'ai pas cherché à obtenir des composés encore inconnus, et j'ai simplement préparé les dérivés d'oxydation de quelques-uns des composés précédemment étudiés : ce sont dans tous les cas des **oxydes d'éthylène** que l'on obtient avec de bons rendements variant de 60 à 90 %. Le rendement n'est pas quantitatif, car il se forme à côté de l'oxyde lui-même un peu de peroxyde d'éthylène, comme le montre l'analyse du produit brut qui contient toujours un léger excès d'oxygène, et ceci diminue la quantité d'oxyde.

Malgré cela, cette méthode présente des avantages très nets. En effet, on prépare actuellement les oxydes d'éthylène :

Soit à partir des chlorhydrines correspondantes, par perte d'acide chlorhydrique ;

Soit en oxydant un composé éthylénique par l'acide perbenzoïque.

La première méthode est très longue et les rendements varient de 40 à 80 %.

La deuxième est rapide et fournit de très bons rendements. Malheureusement, la préparation de l'acide perbenzoïque n'est pas très commode, même en utilisant les améliorations apportées par divers auteurs. A l'heure actuelle, on ne peut préparer à la fois de grandes masses de ce peracide, à cause de son instabilité et des mauvais rendements que l'on obtient alors. Il n'est donc pas possible d'obtenir ainsi de grandes quantités d'oxyde d'éthylène.

L'acide peracétique (anhydride acétique additionné d'eau oxygénée) jouit de propriétés oxydantes analogues à celles de l'acide perbenzoïque mais il fournit en général des produits bien différents des oxydes d'éthylène.

La méthode que je propose a le grand avantage de permettre, en quelques heures, la préparation de quantités d'oxyde aussi considérables qu'on le désire.

Dans certains cas, comme celui de l'acide oléique, elle fournit des oxydes d'éthylène que l'acide perbenzoïque ne permet pas de préparer.

Cette méthode, ainsi que nous l'ont montré les résultats du chapitre précédent, s'adapte parfaitement à l'oxydation des liaisons éthyléniques simples ou voisines d'un noyau benzénique mais suffisamment éloignées de tout groupement hydroxyle ou carboxyle.

Préparation de quelques oxydes d'éthylène. — J'ai vérifié tout d'abord les

conclusions que j'ai indiquées plus haut sur l'inaltérabilité de certains dérivés éthyléniques dans les conditions que je viens d'indiquer. J'ai constaté que :

L'alcool allylique, le cinnamate, le fumarate, le maléate d'éthyle sont inoxydables par cette méthode car on les récupère à peu près intégralement après l'oxydation de l'aldéhyde.

Ceci n'est pas extrêmement étonnant, car certains de ces composés n'ont pu être oxydés par l'acide perbenzoïque. Mais il pouvait en être tout autrement ici, où les conditions d'oxydation sont très particulières.

Par contre, l'acide oléique, le styrolène, le squalène et le stilbène se sont oxydés très facilement, comme le faisaient prévoir les courbes de la planche 40.

1° Oxydation de l'acide oléique. — Dans les conditions indiquées précédemment : 5 grammes de produit dissous dans 50 cm³ d'aldéhyde, l'acide s'oxyde régulièrement en 4 à 5 heures. La solution obtenue est alors versée dans 200 cm³ d'éther de pétrole : la majeure partie de l'acide benzoïque reste insoluble. Il en passe cependant un peu en solution en même temps que l'excès d'aldéhyde et le dérivé oléique.

Celui-ci est extrait, ainsi que l'acide benzoïque, en lavant à la soude la solution dans l'éther de pétrole. On obtient alors une magnifique émulsion, car le dérivé oléique obtenu possède un pouvoir émulsifiant énorme en milieu alcalin, et rien ne se sépare. Mais il suffit d'ajouter une trentaine de cm³ d'alcool pour détruire l'émulsion. On décante, puis on lave la couche aqueuse plusieurs fois à l'éther de pétrole.

La solution ainsi obtenue est chauffée avec précaution au bain-marie pour chasser l'alcool et l'éther. On refroidit alors vers 50° et l'on ajoute lentement un léger excès (15 cm³) d'acide acétique. L'acide benzoïque reste dissous et l'oxyde vient à la surface. C'est une huile que l'on décante rapidement. Préparée de la sorte, elle cristallise bientôt en une masse dure, que l'on presse entre des feuilles de papier filtre. Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, le produit est pur, car une nouvelle cristallisation (dans l'alcool méthylique ou un autre solvant) ne modifie pas son point de fusion. Il fond alors à 56°9 (corrigé) et le rendement en produit pur est de 80 %.

Le produit brut correspond à l'oxyde oléique, mais il est toutefois un peu plus riche en oxygène, comme je l'ai indiqué. Le produit pur soumis à l'analyse a donné :

Substance : 0,197 gr. Poids de CO² : 0,525 gr. Poids d'eau : 0,1861 gr.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ³⁴ O ³
C.	72,7	72,5
H.	10,5	11,4
O.	16,8	16,1

Il est indispensable d'extraire ce produit comme je viens de l'indiquer, car il est extrêmement altérable. En particulier, il additionne très facilement l'acide HCl, même en solution diluée. Aussi, en le régénérant de son sel de soude par l'acide chlorhydrique, ai-je obtenu des produits contenant jusqu'à 6 % de chlore.

Il est aussi très sensible à la chaleur ; il ne faut pas le surchauffer dès qu'on l'a obtenu, car il s'isomérise alors très rapidement par réaction interne du carboxyle et de l'oxyde d'éthylène.

J'ai déterminé le poids moléculaire du produit pur, précédemment obtenu, en le neutralisant à froid avec une solution de soude soigneusement titrée.

7,7 cm³ de soude 1,02 N neutralisent 2,3645 gr. du dérivé oléique dont le poids moléculaire sera

$$\frac{2,3645}{7,7 \times 1,02} = 302.$$

Le poids moléculaire de l'oxyde d'éthylène oléique est en réalité 298. Il ne saurait donc y avoir de doute sur la nature du composé obtenu.

Remarquons que l'on n'a pu préparer ce composé par oxydation de l'acide oléique au moyen de l'acide perbenzoïque, on obtient alors des produits d'ouverture de la fonction oxyde d'éthylène (esters benzoïque, etc...)

Il a été préparé en fait par FIGULEVSKII et PETROV ⁽³¹⁾ en faisant réagir 2 jours, à froid, en solution étherée, le peroxyde de benzoyle sur l'acide oléique. Ces auteurs indiquent un point de fusion de 57-58°.

2° Oxydation des carbures : Stilbène et Styrolène. — J'ai préparé les oxydes de ces carbures comme je l'ai déjà indiqué. Pour les séparer de la solution aldéhydique on additionne celle-ci d'un volume quadruple d'éther de pétrole, on filtre et on lave deux fois la solution avec de la soude normale pour éliminer l'acide benzoïque passé en solution. Cette solution dans l'éther qui contient l'oxyde et l'excès d'aldéhyde, est lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de soude, puis évaporée au bain-marie et finalement dans le vide vers 100°. Les dernières traces d'éther de pétrole s'éliminent alors, l'aldéhyde benzoïque distille et il reste le produit d'oxydation, qu'il faut chauffer assez longuement dans le vide pour éliminer les dernières traces d'aldéhyde benzoïque.

Stilbène. — L'oxyde obtenu est d'abord une huile épaisse qui cristallise au bout de quelques heures. Recristallisée dans l'alcool méthylique, elle donne des cristaux fondant à 70° (tube capillaire). Le rendement en produit pur est de 60 % environ. Soumis à l'analyse ce produit a donné :

Substance : 0,4586 gr. Poids de CO₂ : 0,4975 gr. Poids d'eau : 0,0937 gr.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O
C.....	85,5	85,7
H.....	6,6	6,45
O.....	7,94	8,15

Cet oxyde a déjà été obtenu maintes fois ⁽³²⁾ : son point de fusion déterminé par divers auteurs est de 70°, conforme à ce que j'ai trouvé.

Styrolène. — L'oxyde est liquide, on l'obtient à l'état pur en le chauffant à 100° dans un vide de quelques centimètres de mercure de façon à

chasser les dernières traces d'aldéhyde benzoïque. C'est un corps d'odeur très agréable bouillant à 190° à la pression ordinaire. Soumis à l'analyse il a donné :

Substance : 0,179 gr. CO^2 : 0,5214 gr. H^2O : 0,1058 gr.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$
C.....	71,5	80
H.....	6,54	6,7
O.....	14,05	13,33

TIFFENEAU et FOURNEAU ⁽³³⁾, qui l'ont préparé pour la première fois, ont trouvé qu'il bout à 190° à la pression ordinaire.

3° Oxydation du squalène. — Ce carbure $\text{C}^{30}\text{H}^{50}$ se rencontre dans les huiles de certains squalidés, il possède 6 doubles liaisons dont l'autoxydation est assez lente, mais qui s'oxydent rapidement au sein de l'aldéhyde.

On obtient alors une solution que l'on dilue, non plus dans l'éther de pétrole où l'oxyde formé est très peu soluble, mais dans l'éther ordinaire. On lave la solution éthérée à la soude, pour éliminer l'acide benzoïque. La solution éthérée lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de soude, est évaporée puis chauffée dans le vide pour éliminer l'excès d'aldéhyde benzoïque; le résidu est repris ensuite par l'éther de pétrole. L'oxyde obtenu, après ce lavage, retient un peu d'éther. Quand celui-ci est évaporé, il reste une sorte de verre transparent et dur, sans point de fusion net. Il se détruit facilement par chauffage vers 150° , en donnant une odeur piquante, due très probablement à des produits aldéhydiques de décomposition. Je n'ai pu réussir à le faire cristalliser dans aucun solvant usuel.

Il est très soluble dans les corps hydroxylés, assez peu dans les carbures. J'espérais donc le précipiter de sa solution éthérée par addition d'éther de pétrole; je n'ai obtenu, dans tous les cas, qu'une huile très épaisse, qui se solidifie après évaporation du solvant en un verre dur et transparent.

Soumis à l'analyse ce dérivé a donné :

Substance : 0,196 gr. CO^2 : 0,515 gr. H^2O : 0,160 gr.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}_6$
C.....	71,8	71
H.....	9,1	9,9
O.....	19,1	19,1

Ces résultats indiquent que le produit obtenu n'était pas trop impur.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'autoxydation de la benzaldéhyde est un phénomène mal connu, car les divers auteurs, qui l'ont étudié, n'ont pas utilisé une aldéhyde suffisamment pure. Il a été établi cependant que c'est une réaction par chaîne.

Cette autoxydation est d'autant plus intéressante que l'on peut la considérer comme le type de ce genre de réaction. Les conclusions obtenues dans ce cas sont certainement valables pour la plupart des aldéhydes.

J'ai étudié quantitativement l'oxydation de ce produit dans un appareil spécialement établi pour assurer un bon contact de l'aldéhyde et de l'oxygène : la vitesse d'oxydation y reste constamment proportionnelle à la masse d'aldéhyde, ce qui donne aux résultats une valeur absolue.

J'ai établi un procédé de préparation qui fournit une **aldéhyde** pratiquement **inoxydable** à l'obscurité. Le peu d'autoxydation qui se manifeste alors doit être rapporté à l'influence catalytique des parois et du manganèse qu'elles contiennent.

A la lumière, la **vitesse** d'autoxydation décroît rapidement sous l'influence antioxygène de traces de **stilbène** et de l'acide **perbenzoïque** formé qui persiste longtemps en solution. J'ai montré que ce dernier antioxygène est bien la cause du ralentissement de l'oxydation en ajoutant à la benzaldéhyde de l'acide perbenzoïque pur ou détruisant par chauffage celui déjà formé.

La quantité d'acide perbenzoïque n'étant pas constante la loi, qui représente la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde, dépend évidemment des conditions expérimentales, elle vérifie sensiblement l'équation

$$\text{Vitesse d'oxydation} = \frac{dv}{dt} = \frac{K}{\sqrt[3]{t}}$$

Cette autoxydation présente à la lumière un léger effet **post-photochimique**, qui s'explique par la durée relativement longue de la vie moyenne des molécules activées par chaîne, lors de la formation et la réduction de l'acide perbenzoïque.

Afin d'examiner les possibilités de préparation de l'acide perbenzoïque par oxydation de l'aldéhyde, j'ai étudié l'action des **sels métalliques**, en particulier des **benzoates** dont l'anion n'a pas d'influence sur l'oxydation. Les benzoates peroxydables de cobalt et de manganèse, en particulier, accélèrent considérablement l'oxydation de l'aldéhyde à l'obscurité (7.10^{-8} de benzoate de manganèse donnent une vitesse aisément mesurable) ; mais ils catalysent également la destruc-

tion de l'acide perbenzoïque, surtout lorsqu'on les emploie en solution concentrée. Ils déclenchent à l'obscurité l'oxydation de l'aldéhyde et lui impriment une **vitesse v proportionnelle à la racine carrée de la concentration c du catalyseur**

$$v = K' \sqrt{c}.$$

De cette loi $v = K' \sqrt{c}$ on peut déduire que la vitesse d'oxydation doit être proportionnelle à la conductibilité de la solution.

Après avoir mesuré la conductivité des solutions, dans la benzaldéhyde, de benzoate de cobalt et de manganèse purs, j'ai constaté que la **vitesse d'oxydation** est effectivement proportionnelle à la **conductibilité**, ce qui établit le rôle activant du cation ; toutefois le nombre K de molécules dont celui-ci entraîne l'oxydation augmente lentement, quand la concentration du benzoate diminue.

Ceci résulte de ce que le **cation** catalyseur peut, inversement, exercer une action **inhibitrice** sur l'oxydation, puisqu'une petite dose de catalyseur extrêmement active à l'obscurité ne modifie presque pas la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde à la lumière. Cette action inhibitrice s'annule aux grandes dilutions ce qui explique l'augmentation de K .

Ces benzoates, qui ne sont ni oxydants, ni **peroxydables** par l'**oxygène**, ne sont pas capables de transporter ce corps sur les molécules ordinaires d'aldéhyde, mais ils peuvent évidemment le faire par l'intermédiaire de l'acide perbenzoïque qui les transforme en persels. Il faut donc admettre que le cation intervient en déclanchant l'oxydation (peut-être en créant des molécules polaires ou des composés d'addition, d'oxydation plus facile) puis en augmentant la vitesse, car il catalyse la réduction du peroxyde antioxygène formé.

Afin de reconnaître les possibilités d'oxydation des composés éthyléniques, dissous dans l'aldéhyde en voie d'oxydation, j'ai étudié l'action de ces corps sur l'oxydation de l'aldéhyde.

J'ai observé d'abord que beaucoup de substances : traces d'eau, d'acide sulfurique, d'ammoniaque, sont nettement antioxygènes envers l'aldéhyde.

Après avoir préparé des composés **éthyléniques** purs, j'ai constaté que la double liaison possède des propriétés **antioxygènes** caractéristiques que l'on peut exprimer par la loi :

$$\frac{\text{Vitesse observée en présence de la concentration } c \text{ d'antioxygène}}{\text{Vitesse d'oxydation observée pour l'aldéhyde pure}} = \frac{1}{e^{Kc}}$$

où K est une constante caractéristique de l'antioxygène, d'autant plus grande qu'il est plus actif, et très étroitement liée à ses propriétés chimiques. Cette constante est fortement influencée par les **groupements fonctionnels voisins de la double liaison** : exaltée par le voisinage de noyaux benzéniques, elle est fortement amoindrie par la proximité d'un carboxyle ou d'un hydroxyle. Elle est plus élevée chez les dérivés éthyléniques trans que chez les dérivés cis.

La loi exponentielle précédente exprime simplement les chances de désactivation des molécules activées. Il est possible de l'établir théoriquement par le calcul des probabilités ⁽¹⁶⁾.

Dans une dernière partie, j'ai montré que l'acide perbenzoïque formé dans l'**oxydation de la benzaldéhyde** peut oxyder, à son tour, les substances dissoutes, en donnant lieu, dans le cas des composés éthyléniques, à la formation d'**oxydes d'éthylène** que l'on peut isoler facilement et avec de bons rendements. J'ai préparé de la sorte les oxydes d'éthylène de l'acide oléique et des carbures suivants : stilbène, styrolène et squalène.

Ce travail a été commencé grâce à une subvention de la Caisse des recherches scientifiques.

Il a été poursuivi au laboratoire de l'Ecole de chimie de la Faculté des Sciences de Marseille où j'ai toujours trouvé les plus précieux encouragements, auprès de MM. les professeurs BERG et TIAN et surtout auprès de M. le doyen RIVALS, que je tiens à remercier ici de façon toute particulière pour l'aide matérielle qu'il m'a constamment accordée.

Je ne puis oublier également que MM. BIMAR et PADOVA m'ont constamment et très amicalement encouragé et je les en remercie bien vivement.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. SCHÖNBEIN. — *Zeitschrift praktische chemie*, **74**, 328, 1858.
2. JORISSEN. — *Zeitschrift physikalische chemie*, **22**, 34, 1897.
3. BAEYER et VILLIGER. — *Berichte Deutschen chemischen Gesellschaft*, **33**, 1569, 1900.
4. JORISSEN et VAN DER BEEK. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1930, p. 138 : *Oxydation de la benzaldéhyde*.
4. JORISSEN et BELINFANTE. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1929, p. 711 : *Oxygène activation and Induced oxydation*.
5. BÄCKSTRÖM. — *Vetenskapsakademiens Nobelinstitut*, **6**, 1927.
6. VAN DER BEEK. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1928, p. 287 : *Oxydation de la benzaldéhyde*.
7. KÜHN et MEYER. — *Naturwissenschaften*, 1928, p. 1029 : *Autoxydation de la benzaldéhyde*.
8. BÄCKSTRÖM. — *American Chemical Society*, **49**, 1927, p. 1460 : *Chain réaction théorie of négative catalysis*.
9. REIFF. — *American Chemical Society*, **48**, 1926, p. 2893 : *Négative Catalysis in oxydation of benzaldéhyde*.
10. BRUNNER. — *Helvetica chimica*, **X**, p. 107 : *Verhinderung der autoxydation des benzaldéhyds*.
11. NORRISH. — *Journal chemical society*, **123**, 1923, p. 3006.
12. MOUREU. — *Congrès Solvay*, 1925 : *Structure et activité chimique*, p. 524 ; *Autoxydation et phénomènes catalytiques*.
13. TITOFF. — *Zeitschrift physikalische chemie*, **45**, 641, 1903.
14. TAYLOR. — *Journal physical chemistry*, 1923, **27**, p. 322 : *Négative Catalysis*.
15. CHRISTIANSEN et KRAMERS. — *Zeitschrift physikalische chemie*, **104**, 1923, p. 451 : *Geschwindigkeit der reaktionen*.
16. PERRIN F. — *Comptes rendus Académie des Sciences*, **184**, 1927, p. 1121 : *Désactivation induite des molécules et théorie antioxygène*.
17. CIAMICIAN et SILBER. — *Berichte deutschen chemischen gesellschaft : chemische Lichtwirkungen*, **42**, 1, 1909, p. 1386 ; **36**, 2, 1903, p. 1574.
18. MASCARELLI. — *Conti Rendi Atti dei Lincei*, **2**, 1906, p. 375 : *Action de la lumière sur la benzaldéhyde en présence d'iodylobenzène*.
19. WILLIAMS. — *Chemical News*, Vol. 15, 1867, p. 244 : *Production directe de stilbène à partir de l'essence d'amandes amères*.
20. DUPONT. — *Société Chimique de France*, 1930, p. 60 : *Oxydation de l'acide abiétique*.
21. FRÉMY. — *Encyclopédie chimique*, tome VII, 5^e fascicule : *Acides organiques par Bourgoin*.
22. SESTINI. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, **13**, p. 488 : *Sur les benzoates métalliques*.
23. WALDEN. — *Zeitschrift physikalische chemie : lösungs und ionisierungsmittel, Leitfähigkeit*, **54**, 1906, p. 129 ; **46**, 1903, p. 103.
24. DUTOIT. — *Journal chimie physique*, **3**, 1905, p. 435 : *Conductibilités limites dans l'acétone*.
25. WALDEN. — *Zeitschrift physikalische chemie : Drehungsvermögen*, 1896, p. 376.
26. MEISENHEIMER et HEIM. — *Annalen der chemie*, 355-356, p. 275.
27. HELL. — *Berichte deutschen chemischen gesellschaft*, **37**, 1904, p. 456.

28. SCHEFFERS. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1927, p. 293 : *Préparation of pure oléic acid*.
 29. BERTRAM. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1927, p. 397 : *Reiner Oelsäure*.
 30. PERRIN J. — *Congrès de chimie Solvay*, 1925 (Structure et activité chimique) : *Lumière et réactions chimiques*, p. 323.
 31. FIGULEVSKII et PETROV. — *Journal Société chimie physique Russe*, **58**, 1062, 1926 et **48**, 1763, 1916.
 32. BÖESEKEN et ELSSEN. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1928, p. 695 : *Oxydations des stilbènes*.
 33. TIFFENEAU et FOURNEAU. — *Comptes rendus Académie des Sciences*, **146**, 1908, p. 697 : *Oxyde de styrolène*.
 34. BERL et WINNACKER. — *Zeitschrift physikalische Chemie*, 1930, p. 261 : *Autoxydation de la benzaldéhyde*.
 35. MANCHOT. — *Zeitschrift anorganischen Chemie*, **27**, 397, 1901 : *Oxydation par l'oxygène gazeux*.
 36. BÖESEKEN et BELINFANTE. — *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1926, p. 914 : *Configuration des acides oléique et élaidique*.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Etat actuel de nos connaissances sur l'oxydation de la benzaldéhyde	2
Réactions chimiques accompagnant l'oxydation de la benzaldéhyde.....	2
Conditions physico-chimiques de l'oxydation.....	3
CHAPITRE II : Oxydation de l'aldéhyde pure	9
Purification de l'aldéhyde.....	9
Dispositif expérimental.....	12
Oxydation de l'aldéhyde pure à l'obscurité.....	19
Oxydation de l'aldéhyde pure à la lumière.....	24
Effet postphotochimique.....	28
Sensibilisation photochimique.....	29
Oxydation de l'aldéhyde diluée dans un solvant.....	30
CHAPITRE III : Action des catalyseurs	32
Préparation des benzoates métalliques.....	32
Oxydation en présence des catalyseurs.....	35
Conductibilité des solutions de benzoate dans la benzaldéhyde.....	43
Pouvoir catalytique des sels et conductibilité de leurs solutions.....	47
Effet antioxygène des sels métalliques.....	50
Interprétation des résultats.....	51
CHAPITRE IV : Composés antioxygènes envers l'autoxydation de la benzaldéhyde	53
Composés antioxygènes.....	54
Préparation et purification des antioxygènes.....	57
Efficacité des antioxygènes.....	64
CHAPITRE V : Oxydation des composés éthyléniques	73
Préparation de quelques oxydes d'éthylène.....	75
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	79
BIBLIOGRAPHIE.....	83

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES
EN SOLUTION NON AQUEUSE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 Mai 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand. — 2 6-1931
